Trägereinfluss bei Vanadiumoxid-Katalysatoren zur selektiven Oxidation kurzkettiger Alkane

vorgelegt von
Till Wolfram
Master of Science in Chemie
aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Arne Thomas
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Robert Schlögl
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Nicola Pinna

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.07.2014

Berlin, 2014

D83

Danksagung

Die dieser Dissertation zugrunde liegenden experimentellen Arbeiten wurden von Februar 2009 bis März 2012 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie, unter fachlicher Betreuung von Dr. Annette Trunschke und Prof. Dr. Robert Schlögl angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. Robert Schlögl bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Arbeitsthemas, die fachliche Betreuung, die Gutachtertätigkeit und die exzellenten Arbeitsbedingungen in seiner Abteilung. Viel Freude bereitete mir nicht nur das herausfordernde Thema und die erreichten Erfolge, sondern auch die durch Einbettung des Themas in den Sonderforschungsbereich 546 („Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“) berlinweite, interdisziplinäre Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen.

Bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Schomäcker bedanke ich mich für die ergebnisreiche Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546, die wertvollen Diskussionen und die Gutachtertätigkeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Nicola Pinna bedanke ich mich für die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Arne Thomas bedanke ich mich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Bei Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse bedanke ich mich für die ergebnisreiche Zusammenarbeit im EPR-Bereich und die unzähligen bereichernden Diskussionen.

Prof. Dr. Israel Wachs danke ich für die anregenden kritischen Diskussionen im Bereich Metalloxide und Raman-Spektroskopie.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Annette Trunschke für die Betreuung, die zahlreichen inspirierenden Diskussionen und ihr reges Interesse am Fortschritt der

Arbeit. Ihr außerordentliches Wissen in der Heterogenen Katalyse und Spektroskopie hat mich immer wieder dazu angeregt, neue Wege in meiner Arbeit zu gehen.

Den beiden weiteren Mitgliedern unserer V_xO_y-Projektgruppe, Frau Dr. Genka Tzolova-Müller und Herrn Dr. Neil Hamilton, danke ich aus tiefstem Herzen für die stetige Diskussionsbereitschaft, das freundschaftliche Arbeitsklima und die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Michael Hävecker danke ich für die informativen und lehrreichen Stunden während der Strahlzeiten am BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) und die Unterstützung und Interpretation der NEXAFS- und XPS-Daten.

Eine Vielzahl von Kollegen der Abteilung Anorganische Chemie, von denen etliche auch meine Freunde wurden, unterstützte mich bei Experimenten, mit allgemeiner technischer Unterstützung und durch ausgiebige Diskussionen.
Ich danke insbesondere folgenden Personen (willkürliche Reihenfolge):
Frau E. Kitzelmann (XRD), Herrn Dr. F. Girgsdies (XRD), Herrn A. Klein-Hoffmann (XRF, Probenvorbereitung für TEM), Frau G. Lorenz (Aufrechterhaltung des Laborbetriebes, N_2-Physisorptionsmessungen), Herrn D. Brennecke (N_2-Physisorptionsmessungen, allgemeine technische Unterstützung), Frau M. Hashagen (N_2-Physisorptionsmessungen), Frau G. Weinberg (SEM/EDX-Messungen), Herrn Dr. R. Naumann (Diskussion), Herrn Dr. A. Tarasov (TGA, Diskussion), Herrn Dr. O. Timpe (Diskussion), Herrn Dr. T. Cotter (Diskussion), Herrn Dr. Oleg Reu (Diskussion), Frau Prof. Dr. Sophia Klokishner (Diskussion), Herrn Dr. E. Kunkes (Diskussion), Frau J. Köhnert (IR-Messungen), Frau Dr. S. Kühl (Diskussion), Herrn P. Schwach (Diskussion), Herrn Dr. K. Amakawa (Diskussion), Herrn Dr. T. Cotter (Diskussion), Herrn Dr. O. Korup (Raman), Herrn Dr. W. Zhang (TEM), Herrn D. Wang (Diskussion).

Mein Dank gilt auch allen nicht erwähnten Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Chemie und der anderen Abteilungen am Institut, die meine Arbeit unterstützt haben.

Weiterhin danke ich Frau Dr. Olga Ovsitser und Herrn Dr. Carlos Carrero für die katalytischen Messungen und erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 546.

Meinen Eltern, meiner Freundin Adriana Bernal Osorio, Freunden (insbesondere: Nora Breit, Nico Hauffe, Niklas Meine, Rajka Zivkovic) und Unterstützern (Ulrike Meibohm, Christa Temmouche) danke ich aus tiefstem Herzen für Anregung, Begleitung und Unterstützung während der gesamten Zeit der Dissertation.

Abstract

In this work, the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propene was studied on a model catalyst system. The catalysts consisted of highly dispersed vanadium oxides on a mesoporous silica material (SBA-15). To investigate the influence of the support material on catalytic properties of the vanadium oxide species, the SBA-15 was modified with highly dispersed titanium oxide. A large sample matrix was obtained by stepwise variation of the vanadium and titanium oxide loading, in which all possible Si, V, Ti, and mixed element combinations were represented. These catalysts were prepared by chemically attaching ("grafting") metal alkoxides to the silanol groups of SBA-15. A variety of analytical methods (N_2 physisorption ("BET"), XRD, FTIR, UV-Vis, Raman and NEXAFS spectroscopy, TGA, TEM and SEM, XRF) was applied to investigate the topology of the vanadium-titanium oxide surface structures and the molecular structure of the vanadium clusters. Furthermore, the influence of the aforementioned characteristics on the ligand effects of the oxidative dehydrogenation of propane to propene was studied. Pure highly dispersed two-dimensional vanadium oxide samples behave very differently in the ODH of propane to propene as compared to samples containing three-dimensional nanocrystals. The mixed V/Ti/SBA-15 system is more complex: the presence of titanium, at constant vanadium loading, leads to a higher activity in the reaction. At higher titanium loading (14 wt.% Ti) in the 4V/14Ti/SBA-15 sample a synergy between the metal species is observed, and correlated with an extremely high space time yield of propene (5 g C_3H_6 g_{cat}^{-1} h^{-1}). This synergy is characterized by the formation of combined mixed V-Ti-oxide monolayer. In this joint monolayer the abundance of V-O-V- and V-O-Ti bonds is maximized and oligomers with mixed metal central atoms (V and Ti) are formed. The formation of these entities, which occurs via self-organization of constituent elements, is also reflected in the unique electronic and catalytic properties of the material.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan zu Propen an einem Modellkatalysatorsystem untersucht. Die Katalysatoren bestanden aus Vanadiumoxiden, die auf einem geordneten mesoporösen Silica-Material (SBA-15) als hochdisperse Vanadiumoxide aufgebracht wurden. Um den Einfluss des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften der Vanadiumoxid-Spezies zu untersuchen, wurde das SBA-15 mit hochdispersen Titanoxiden modifiziert. Durch schrittweise Änderung der Vanadium- und Titanoxid-Beladung wurde eine große Probenmatrix erhalten, die allen möglichen Si-, V-, Ti- und gemischten Element-Kombinationen gerecht wird. Durch chemisches Anheften (engl. „grafting“) von Metallalkoxiden an die Silanolgruppen des SBA-15 wurden diese Katalysatoren hergestellt. Eine Vielzahl an analytischen Methoden (N_2-Physisorption („BET“), XRD, FTIR-, UV/Vis-, Raman- und NEXAFS-Spektroskopie, TGA, TEM und SEM, XRF) wurde angewendet, um die Topologie der Vanadiumoxid-Titanoxid-Oberflächenstrukturen sowie die molekulare Struktur der Vanadiumcluster aufzuklären und ihren Einfluss auf die Ligandeneffekte der oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen zu überprüfen. Reine hochdisperse vanadiumoxidhaltige Proben verhalten sich sehr ähnlich in der ODH von Propan zu Propen, nur Proben mit Nanokristalliten bilden hier eine Ausnahme. Das gemischte V/Ti/SBA-15-System ist komplexer: Titan bewirkt, bei gleicher Vanadiumbeladung, eine höhere Aktivität in der Reaktion. Mit höherer Titanbeladung wird bei der 4V/14Ti/SBA-15-Probe eine besondere Synergie der Metalloxid-Spezies aufgedeckt, die eine extrem hohe Raumzeitausbeute an Propen (5 g C_3H_6 g_{Kat}^{-1} h^{-1}) und eine gemeinsame gemischte V-Ti-Oxid-Monolage bewirkt. In dieser gemeinsamen Monolage ist die Häufigkeit der V-O-V- und V-O-Ti-Bindungen maximiert und Oligomere mit gemischten Metall-Zentralatomen (V und Ti) werden gebildet, welches in den auffälligen elektronischen und katalytischen Eigenschaften des Materials widergespiegelt wird. Diese durch Selbstorganisation geschaffenen aktiven Zentren sind außergewöhnlich.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung ... iii
Abstract ... vii
Zusammenfassung ... ix
1 Einleitung ... 1
1.1 Allgemeine Motivation ... 1
1.2 Oxidative Dehydrierung von Propan ... 1
1.3 Vanadium in der heterogenen Katalyse ... 2
1.3.1 Die aktiven Zentren und Reaktionsmechanismen ... 3
1.4 Synthese von geordneten mesoporösen Materialien ... 4
1.4.1 Geordnete mesoporöse Silica-Materialien ... 4
1.4.2 Geordnete mesoporöse Silica-Materialien mit anderen Elementen ... 7
1.4.3 Geordnete mesoporöse Nicht-Silica-Materialien ... 7
1.5 Die Rolle des Trägers ... 8
1.6 Vanadium-geträgerte Katalysatoren ... 10
1.6.1 Synthese von V_xO_y-geträgerten Katalysatoren ... 10
2 Fragestellung und Ziel der Arbeit ... 13
3 Ergebnisse und Diskussion ... 15
3.1 Mesoporöses Silica (SBA-15) ... 15
3.2 Disperse Vanadiumoxide auf SBA-15 ... 23
3.2.1 Morphologie der Katalysatoren ... 24
3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung geträgerter Vanadiumoxid-Spezies ... 29
3.2.3 Katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Propan ... 35
3.2.4 Schlussfolgerungen ... 48
3.3 Disperse Vandiumoxid-Titanoxid-Oberflächenstrukturen auf SBA-15 ... 49
3.3.1 Anheften (Grafting) von Titan- und Vanadiumoxiden an SBA-15 ... 53
3.3.2 Dispersion der Oberflächen-Titanoxid-Spezies ... 59
3.3.3 Die Struktur der Vanadiumoxid-Oberflächen-Spezies ... 67
3.3.4 Mesoporöse Struktur der Katalysatoren ... 75
3.3.5 Katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Propan ... 78
3.3.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen ... 83
4 Schlussfolgerungen ... 85
5 Experimenteller Teil ... 89
5.1 Synthesevorschriften ... 89
5.1.1 Synthese von SBA-15 ... 90

5.1.2 Synthese von V_xO_y/SBA-15 und V_xO_y/TiO_x/SBA-15 91
5.1.3 Synthese von TiO_x/SBA-15 93
5.2 Charakterisierung der Katalysatoren 94
5.3 Aktivitätsmessung der Katalysatoren 99
6 Literaturverzeichnis 101

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Motivation

Der Wechsel von Erdöl zu Erdgas und nachwachsenden Rohstoffen als Grundstoff für die Produktion von Grundchemikalien ist eine zukunftsbestimmende und anspruchsvolle Aufgabe. In der heutigen Petrochemie sind Alkene bedeutende Synthesebausteine, die hauptsächlich durch thermisches oder katalytisches Cracken von Erdöl hergestellt werden. Eine alternative, attraktive und ressourcenschonende Möglichkeit für die Produktion von Alkenen ist die oxidative Dehydrierung (engl. ODH) von kurzkettigen Alkanen, da der Energiebedarf bedeutend niedriger ist als die konventionellen in der Industrie angewendeten Methoden des Crackens und der Dehydrierung [1].

1.2 Oxidative Dehydrierung von Propan

Bei der oxidativen Dehydrierung von Alkanen spielen vanadiumhaltige Katalysatoren eine wichtige Rolle. Um die Totaloxidation zu CO_2 zu verhindern und hohe Selektivitäten zu Alkenen zu erhalten, ist es notwendig, den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen. Höhere Ausbeuten der gewünschten Alkene sind eine notwendige Voraussetzung für eine industrielle Anwendung. Eine genaue Untersuchung der Reaktionswege in einem Industriekatalysator ist aber extrem schwierig, da er oft aus vielen verschiedenen Komponenten besteht.

Ein alternativer, vielversprechender Ansatz, um ein grundlegendes Verständnis zu erlangen, ist das Untersuchen der Mechanismen an einem definierten Modellkatalysator.

Im Rahmen dieser Dissertation werden vanadiumhaltige Modellkatalysatoren synthetisiert und auf die katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Propan untersucht.

1.3 Vanadium in der heterogenen Katalyse

Heutzutage spielen Vanadiumoxid-Katalysatoren in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle [2]. Sie besitzen nicht nur das beschriebene Potential eines Modellsystems zur einfacheren Aufklärung für aktive Zentren und Reaktionsmechanismen, sondern werden auch als Katalysatoren für selektive Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Industrie genutzt. Das bedeutendste Beispiel für einen Vanadiumoxid-Vollkatalysator (engl. bulk catalyst) ist ein Vanadylpyrophosphat-Katalysator ($(VO_2)P_2O_7$) bei der großtechnischen Maleinsäureanhydrid-Produktion aus Butan. Ein Beispiel für geträgerte Vanadiumoxid-Katalysatoren ist das V_2O_5/TiO_2-System, welches für selektive katalytische Reduktion von NO_x-Abgasen mit Ammoniak oder Harnstoff verwendet wird [3]. Die Struktur des Vanadiumoxids in diesem System wurde kontrovers in den 1970er und 1980er Jahren diskutiert. Schlussendlich setzte sich die auch noch heute gültige Ansicht einer Vanadiumoxid-Monolage auf dem Trägermaterial durch [3]. Vanadiumoxid liegt bis zu einer bestimmten Bedeckung als disperse Spezies vor, erst bei höheren Beladungen bilden sich kristalline dreidimensionale Vanadiumpentoxid-Partikel. Abbildung 1 zeigt einige disperse Vanadiumoxid-Spezies [4].

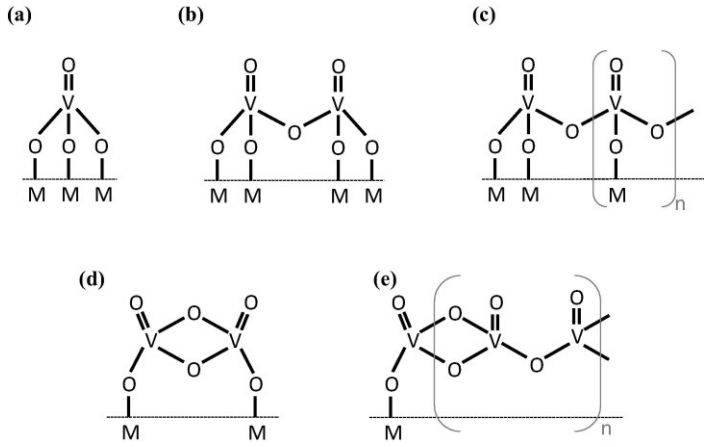


Abbildung 1 zeigt einige disperse Vanadiumoxid-Spezies. [4]

1.3.1 Die aktiven Zentren und Reaktionsmechanismen

Die vielen unterschiedlichen Reaktionswege der Propanoxidation werden in Abbildung 2 gezeigt [5]. Propan ist als gesättigter Kohlenwasserstoff viel weniger reaktiv als seine Oxidationsprodukte. Hier liegt das Hauptproblem bei der Suche nach geeigneten Katalysatoren: Entweder wird Propan nicht aktiviert oder es wird gleich weiter vollständig zu CO_2 oxidiert, wobei große Mengen an Wärme freigesetzt werden.

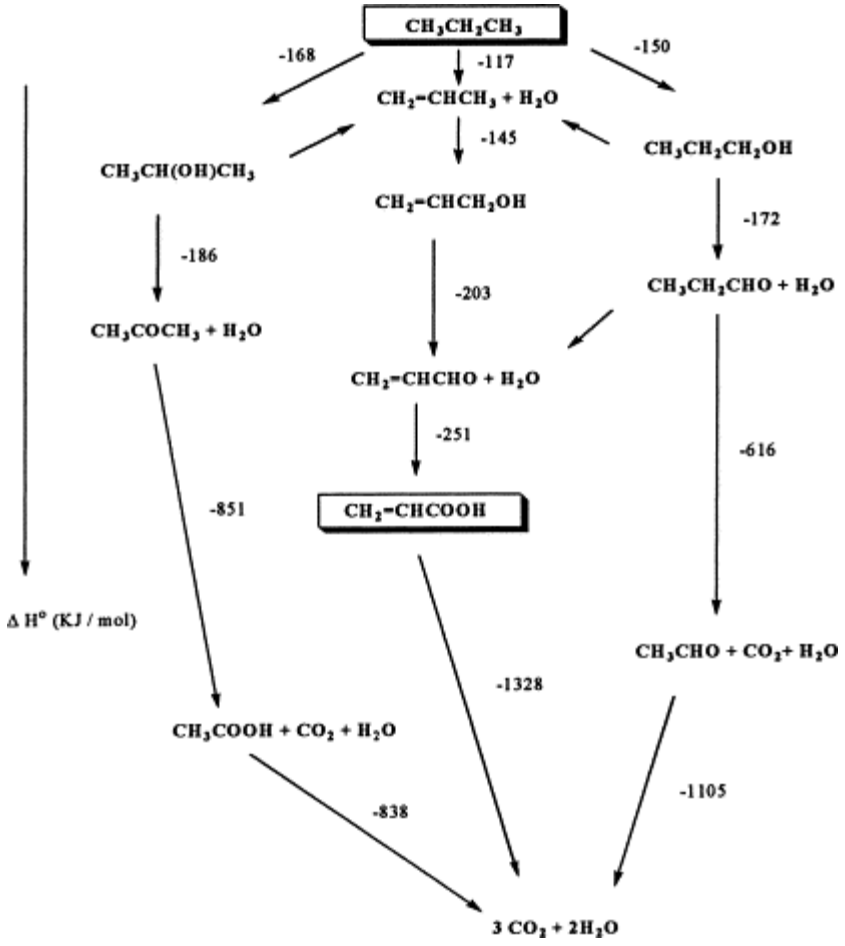


Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Reaktionswege der Propanoxidation und berechnete Standardreaktionsenthalpien. [5]

1.4 Synthese von geordneten mesoporösen Materialien

1.4.1 Geordnete mesoporöse Silica-Materialien

Die Nutzung von geordneten mesoporösen Materialien, die eine definierte Porenstruktur aufweisen, ermöglicht es, Diffusionslimitierungen bei Katalysereaktionen zu verringern. Im Vergleich zu Zeolithen, die kleinere Poren besitzen, beträgt die Porengröße hier 2 bis 50 nm. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) klassifiziert diese Größe der Poren als Mesoporen [6].

Mesoporöse Materialien aus Silica wurden Anfang der 1990er Jahre erstmals von zwei Forschungsgruppen synthetisiert [7, 8] und weckten schnell weiteres Forschungsinteresse, da es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien geben könnte.

Ein bekannter Materialtyp ist das MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), das ein amorphes Kieselgel mit wohlgeordneten hexagonal gepackten zylindrischen, etwa 4 nm großen Poren ist, wobei die Porengröße durch die Synthesebedingungen und die Tensidauswahl zwischen 1,5 nm und 20 nm variiert werden kann. Wegen der Porenstruktur, die aus relativ großen Poren und ein Nanometer dünnen Wänden besteht, besitzt MCM-41 eine außerordentlich große spezifische Oberfläche von rund 1000 m^2/g [8].

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von verwandten Materialien mit anderen Strukturen synthetisiert [9]. Ein sehr interessantes Material wurde 1998 von Stucky et al. dargestellt und nach seiner Universität Santa Barbara benannt. Dieses SBA-15 (Santa Barbara No.15) besitzt deutlich dickere Wände als MCM-41 mit einer Stärke von 3 bis 7 nm und einstellbare Poren mit 6 bis 15 nm Größe. Auch wenn die kleineren Wandstärke-zu-Porenvolumen-Verhältnisse eine geringere spezifische Oberfläche von ca. 800 m^2/g bewirken, ist das trotzdem sehr hilfreich. Durch die Stärke der Wände wird bei SBA-15 eine deutlich höhere hydrothermale und thermische Stabilität als bei MCM-41 erreicht [10].

Bei der ursprünglichen Synthese wird Tetraethoxysilan (TEOS) durch verdünnte Salzsäure um Mizellen zu Siliciumdioxid kondensiert. Die Größe der Mizellen wird

über die Wahl des Polymers, das als Tensid fungiert, eingestellt. Typischerweise wird das Polyalkylenoxid-Triblockpolymer ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, BASF Firmenname: Pluronics P123) benutzt. Nach der Hydrolyse des TEOS wird ein Alterungsschritt durchgeführt und das Pulver getrocknet. Vor dem abschließenden Calcinierungsschritt kann das Tensid durch Waschen entfernt werden.

Alle diese Parameter beeinflussen die Porengröße und spezifische Oberfläche des SBA-15. Dies führt auf der einen Seite zu einer großen Variabilität und Flexibilität von SBA-15, da durch geeignete Synthesebedingungen das Material gut an spezielle Anforderungen angepasst werden kann. Auf der anderen Seite ist eine exakte Reproduktion des SBA-15 mit identischer spezifischer Oberfläche und Porenstruktur schwierig. Eine Möglichkeit zum Einstellen von Porengröße und Strukturdesign bietet die Variation von Temperatur und Zeitdauer der Synthese bzw. Variation des Postsynthesealterungsschrittes des SBA-15.

Im Falle von Synthesen mit Triblock-Copolymer, wie hier bei der SBA-15-Synthese, hat die Synthesetemperatur einen großen Einfluss auf die Mesostruktur durch Änderung der Mizellenhydrophobizität. Normalerweise wird eine von dem benutzten Polymer abhängige Temperatur von 35 °C bis 45 °C verwendet. Bei höheren Temperaturen tendieren die Ethylenoxidgruppen (EO) zu größerer Hydrophobie. Das bewirkt ein größeres hydrophobisches Kernvolumen und kleinere hydrophile Regionen. Als Schlussfolgerung führen höhere Synthesetemperaturen bei den geordneten mesoporösen Silica-Materialien zu einer Vergrößerung von Porengröße und Porenvolumen sowie deutlich reduzierten Wandstärken.

Für alle Materialien, die über Blockcopolymer-Templat-Synthesen dargestellt werden (z.B. SBA-15, KIT-6, FDU-1, SBA-16), sind auch die Zeitdauer und die Temperatur des hydrothermalen Alterungsschrittes entscheidend. Typische Temperaturen sind 40 °C bis 150 °C.

Die Zeitdauer der hydrothermalen Behandlung wird in der Literatur zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen variiert. Im Allgemeinen beeinflusst ein Postsynthesealterungsschritt die Stabilität positiv und bewirkt eine Verbesserung der Strukturqualität durch stärkere Veränderung der Wandpolymerisation. Die gesteigerte Stabilität wird durch erhöhte Kondensation (Polymerisation) innerhalb des Silanol-Netzwerkes verursacht, die zu weniger Silanolgruppen durch Bildung von Siloxangruppen und damit zu dickeren Wänden führt.

Falls dieser Alterungsschritt unter Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird, kann die Dauer auf zwei Stunden oder weniger verkürzt werden [11], wie Newalkar et al. berichten. Im Falle der SBA-15-Synthese bewirkt eine höhere Alterungstemperatur immer größere Porenradiendurchmesser, damit verbunden auch größere Porenvolumen und Veränderungen in der Porosität der Wände [12-14]. Ein ähnlicher Effekt auf die Porengröße tritt durch längere hydrothermale Nachbehandlung auf. Die Mesoporengröße des SBA-15 kann beispielsweise durch Änderung der Alterungstemperatur zwischen 60 °C bis 130 °C und Veränderung der Alterungszeitspanne von einigen Stunden bis vier Tagen zwischen 4,5 nm bis 11,5 nm eingestellt werden [14, 15]. Gleichzeitig bewirkt die Erhöhung der Temperatur einen Anstieg in den Verbindungen der Mesoporen und eine Verringerung der Mikroporen in den Wänden (Abbildung 3).

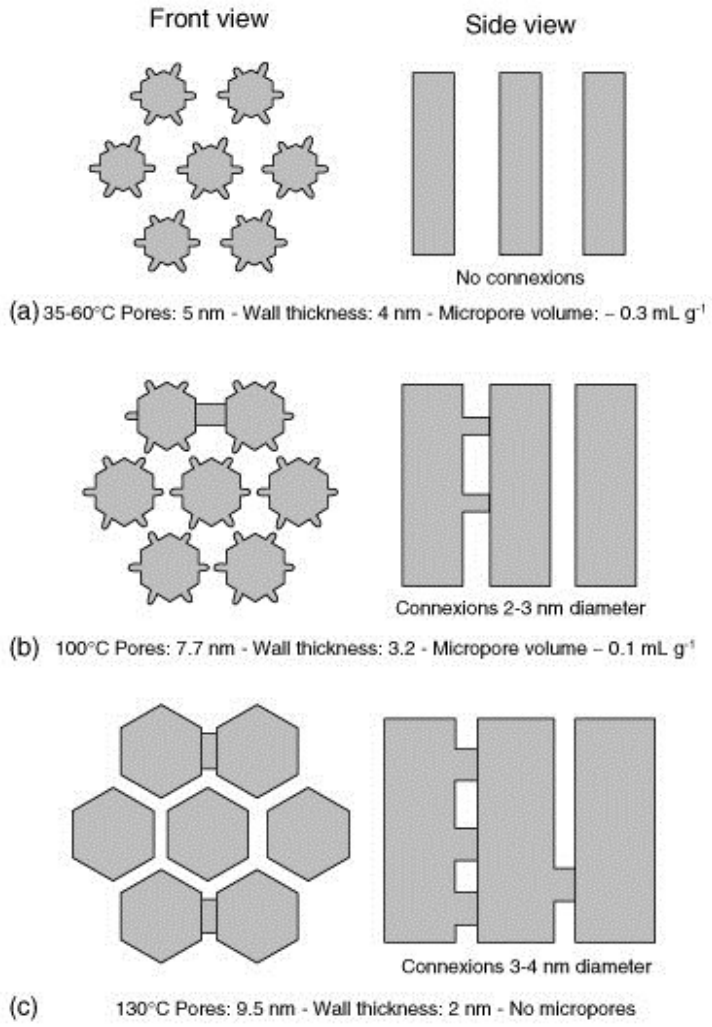


Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Alterungstemperatur auf Poren- und Verknüpfungsstruktur des SBA-15. [9]

Eine andere Möglichkeit zur Veränderung des Materials ist der Zusatz von organischen Additiven, die als Schwellreagenzien fungieren können und die Poren vergrößern.
Auch bei dem üblichen vollständigen Entfernen des Polymers durch Calcinierung kann eine Steuerung der Materialeigenschaften erfolgen. Normalerweise wird SBA-15 bei 550 °C calciniert. Höhere Calcinierungstemperaturen bewirken durch Schrumpfung der Struktur kleinere Poren, kleinere spezifische Oberflächen und geringere Mikroporenvolumina. Nach dem Calcinieren bei 900 °C liegen keine Mikroporen mehr vor [16].

1.4.2 Geordnete mesoporöse Silica-Materialien mit anderen Elementen

Silica-Materialien mit anderen Elementen (z.B. Ti oder Al) lassen sich entweder über Einbau der Elemente in die Silicagrundstruktur oder durch Aufbringen auf die Silicaoberfläche erhalten.

Für unsere Zwecke ist ein Aufbringen auf die Oberfläche besser geeignet, da hierbei die Oberfläche mit den Elementen bedeckt wird, so dass keine Silanol-Gruppen oberflächenverfügbar sind. Am Beispiel des Ti/SBA-15-Systems sollte dies nicht möglich sein, denn Luan et al. zeigen, dass keine TiO_2-Monolage auf SBA-15 gebildet wird [17]. Für eine Beladung mit 17 Gew.% Ti auf SBA-15 beträgt die Titan-Oberflächendichte 2,4 Ti/nm^2, während sich auf der (0 1 0)-Oberfläche des Anatas (Modifikation des TiO_2) 5,5 Ti/nm^2 befinden.
Eine TiO_2-Schicht, die das SBA-15 bedeckt, wäre auch für photokatalytische Anwendungen sehr vielversprechend.

1.4.3 Geordnete mesoporöse Nicht-Silica-Materialien

Reine mesoporöse Nicht-Silica-Materialien, wie Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder auch Vanadiumoxid können über das sogenannte Nanocasting

erfolgreich synthetisiert werden [18, 19]. Bei diesem Verfahren wird z.B. SBA-15 als Matrixtemplat für organische Precursoren benutzt. Unter inerten Bedingungen werden die Precursoren pyrolysiert und bleiben als reiner Kohlenstoff in den Poren des SBA-15 erhalten. Nun wird SBA-15 durch Natronlauge oder Flusssäure aufgelöst, und das Kohlenstoffreplikat wird erhalten (siehe Abbildung 4). Um das Kohlenstoffgerüst kann jetzt das Metalloxid angelagert werden. Als Metallprecursor wird beispielsweise $TiCl_4$ benutzt. Um ein einheitliches und durchreagiertes anorganisches Gerüst zu erhalten, werden die Metallprecursoren mit dem Kohlenstoffreplikat unter hydrothermalen Bedingungen behandelt. Danach wird das Material langsam calciniert. Die so erhaltenen anorganischen silizium- und kohlenstofffreien Metalloxide besitzen zwar noch erhöhte spezifische Oberflächen, aber haben nicht mehr die wohldefinierte Struktur des ursprünglichen Materials [20].

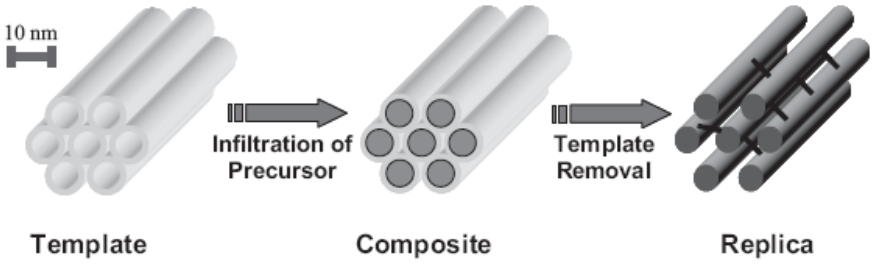


Abbildung 4 zeigt die Schritte des Nanocastings [18, 19].

1.5 Die Rolle des Trägers

Der Einfluss des richtigen Trägermaterials (engl. support) auf die oxidative Dehydrierung der Alkane (Alkan-ODH) wurde von vielen Arbeitsgruppen untersucht [21-25]. Im Allgemeinen zeigt sich, dass Vanadiumoxide auf Silicaträgern stärker selektiv bei der Propan-ODH sind als solche, die auf Aluminiumoxid aufgebracht werden. Vanadiumoxide auf Aluminiumoxid sind selektiver als auf Titanoxid als Träger, und das hauptsächlich wegen weniger gleichzeitig ablaufender Totaloxidationen. Der Propanumsatz folgt dem entgegengesetzten Trend. Speziell bei geringeren Vanadiumbeladungen wurde der Einfluss des Trägermaterials mehrfach untersucht.

Ein entscheidender Faktor ist die Verwendung von verschiedenen Trägern und Synthesemethoden. Damit verbunden sind die unterschiedlichen Strukturen der aktiven Zentren [26-29].

Bei einem Silica-Träger ist das Hauptproblem die einfachere Hydrolyse der Si-O-V-Bindung unter Reaktionsbedingungen und die damit verbundene Bildung von abgetrennten Vanadiumoxiden [21]. Die Wechselwirkungen mit dem Träger bestimmen die Vanadiumoxidstrukturen, die sich bei einer gegebenen Oberflächendichte einstellen. Nach Khodakov et al. sind die Turnoverraten des Vanadiums nur schwach von dem Trägermaterial abhängig, wenn man die jeweiligen verschiedenen Vanadiumoxidstrukturen auf den unterschiedlichen Trägern in Betracht zieht [23], d.h., bei einer bestimmten Beladungsoberflächendichte treten je nach Träger unterschiedliche Strukturen mit stark verschiedenen katalytischen Eigenschaften auf. Im Allgemeinen nehmen die Reaktionsraten pro Vanadiumatom mit Zunahme der Vanadiumoberflächendichte für alle Trägermaterialen zu. Daher nehmen Khodakov et al. an, dass die oligomeren Vanadiumoxid-Spezies aktiver sind als die monomeren Vanadiumoxid-Spezies [23].

Umgekehrt fanden Wachs et al. eine um mehr als eine Größenordnung höhere Änderung der Turnover Frequency (TOF) in Abhängigkeit der unterschiedlichen Träger und der mit ihnen verbundenen Änderung der V_xO_y-Strukturen, bedingt durch die Anwesenheit von isolierten oder polymerisierten Strukturen [30-32]. Nach Routray et al. besitzt der Träger einen bedeutsamen Effekt auf die Propan-ODH mit geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren [33], da das Kation des Trägers als Ligand direkten Einfluss auf die Reaktivität der verbrückenden V-O-Trägerbindung ausübt. Das katalytisch aktive Zentrum wird durch die basischen Eigenschaften des Trägers, die von der Elektronegativität des Kation abhängig sind, beeinflusst [30]. Bei der ODH zeigt sich weiterhin, dass stärker elektronegative Träger zu höherer Aktivität führen [34]. Burcham et al. erklären diesen Effekt mit einer verstärkten Bindung, sobald die Differenz zwischen der Elektronegativität der aktiven Metallkationen mit Sauerstoff oder den Trägerkationen mit Sauerstoff größer wird [35].

Geordnete mesoporöse Trägermaterialien bieten eine Reihe von Vorteilen in der Katalyse: Die wichtigsten sind erhöhte mechanische Stabilität, einfachere Wiederaufarbeitung, große spezifische Oberfläche und einzigartige Synergieeffekte des Trägers auf die katalytisch aktiven Strukturen [9].

1.6 Vanadium-geträgerte Katalysatoren

1.6.1 Synthese von V_xO_y-geträgerten Katalysatoren

Vanadiumoxidstrukturen können auf vielfältigen Synthesewegen auf Träger aufgebracht werden. Weitverbreitet ist die Imprägnierung des Trägers mit NH_4VO_3 und anschließende Calcinierung, wie sie in der Arbeitsgruppe um Liu et al. angewendet wird [36, 37]. Vanadiumhaltige Katalysatoren können auch über einfaches Mahlen oder Calcinieren von V_2O_5 zusammen mit dem Träger hergestellt werden [24], diese einfachen Methoden zeigen jedoch Schwächen: Sie führen auch bei geringeren Vanadiumbeladungen schon zu V_2O_5-Bildung. Eine andere Methode, um disperses Vanadiumoxid auf Silica-Oberflächen aufzubringen, wird von Hess et al. benutzt [38]. Hierbei wird Butylammoniumdecavanadat auf eine zuvor mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) funktionalisierte Silicaprobe durch Ionenaustausch in Wasser aufgebracht. Die Fixierung erfolgt wiederum über einen Calcinierungsschritt (Siehe Abbildung 5). Mit dieser Synthesemethode können bis zu 14 Gew.% Vanadium als V_xO_y auf SBA-15 aufgebracht werden. [39]

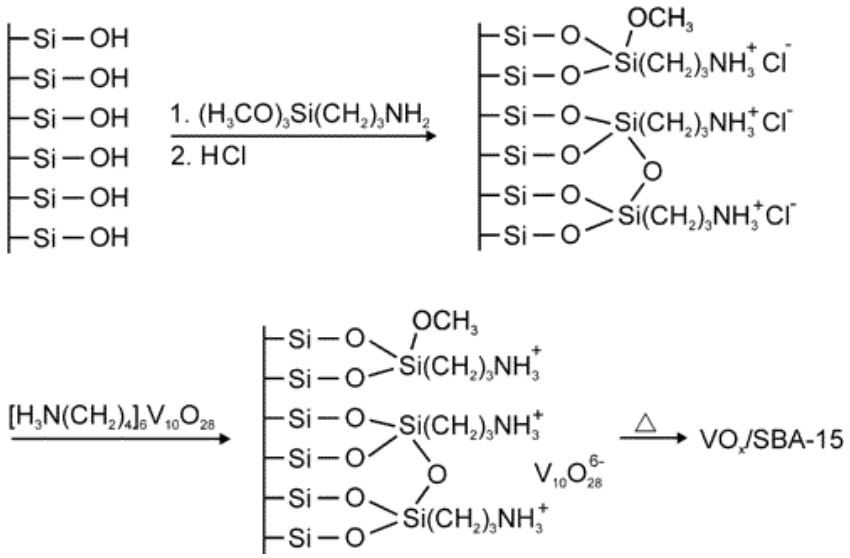


Abbildung 5 zeigt das Aufbringen von V_xO_y auf SBA-15 in den einzelnen Schritten. [38]

Doorslaer et al. berichteten von einer Synthese mit dem sogenannten „molecular designed dispersion"-Verfahren. Hierbei werden die Acetylacetonatkomplexe des Vanadiums und Titans in einer Toluol-Lösung auf SBA-15 aufgebracht und calciniert

[40]. Andere Methoden sind die sogenannten „incipient wetness impregnation“ (IWI) (auf Deutsch: Trockenimprägnierung, also ohne Überschuss an Lösungsmittel) oder die Imprägnierung mit Überschuss an Lösungsmittel mit den Metallalkoxiden. Für Vanadiumoxide wird das Vanadyltriisopropoxid als Edukt in 2-Propanol gelöst und auf die trockenen Träger aufgebracht. Hess zeigte, dass zwischen den mit APTMS funktionalisierten Proben und den über das Vanadyltriisopropoxid hergestellten Proben in der elektronischen Struktur keine Unterschiede auftraten [41]. Dieser Syntheseweg erlaubt auch die Darstellung von hochdispersen TiO_2 auf den Trägeroberflächen [17].

Eines der besten Katalysatorsysteme bei der Propan-ODH ist das V_xO_y/SBA-15-System. Liu et al. stellten die V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren durch Imprägnierung des SBA-15 mit Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) her [36, 37]. Sie berichten von Vanadium-Spezies, die ähnlich wie auf MCM- oder nicht porösem Silica vorliegen, jedoch mit einem größeren Anteil an isolierten Spezies und kurzkettigen Polymeren. Die Autoren vermuten außerdem, dass die größeren Poren des SBA-15 die Diffusion des Propens nach außen beeinflussen und dadurch weitere Oxidationen verhindern können.

2 Fragestellung und Ziel der Arbeit

Bei der Suche und Bestimmung der aktiven Zentren von vanadiumhaltigen Modellkatalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan ist es entscheidend, die Katalysatoren systematisch zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Die Synthese eines stabilen, aktiven und gut zu untersuchenden Systems wird angestrebt. Dazu wird eine reproduzierbare Synthese zur SBA-15-Darstellung aufskaliert.

In die Mesoporen des SBA-15s wird TiO_x angelagert, um eine Monolage zu erreichen. Auf dieses Silicat-Titania-System wird Vanadiumoxid aufgebracht. Die Metalloxide sollen hoch dispers vorliegen, d. h., keine Kristallite enthalten.

Die Katalysatoren werden umfassend charakterisiert und unter Reaktionsbedingungen der ODH getestet, um Rückschlüsse auf die Wirkungen der unterschiedlichen Vanadiumstrukturen zu erhalten und Struktur-Aktivitäts-Beziehungen der Metalloxid-Spezies aufzuklären.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mesoporöses Silica (SBA-15)

In der Einleitung wurde eine Reihe positiver Eigenschaften des SBA-15 als Katalysatorträger gezeigt. Zusammengefasst sind es die hohe spezifische Oberfläche, die hohe Dichte an isolierten Silanolgruppen und die wohlgeordnete mesoporöse 2D-Porenstruktur, die im Vergleich zu mikroporösen Trägern verbesserte Gastransporteigenschaften zeigen sollte. Da die Proben für die katalytischen Messungen agglomeriert werden müssen, d.h., verpresst und gesiebt werden und außerdem bei der selektiven Oxidation Wasserdampf entsteht, sind stabilere mesoporöse Träger zu bevorzugen. SBA-15 wird deshalb anstelle von anderen mesoporösen Silica-Strukturen, wie z.B. MCM-41, verwendet, da es eine höhere Wandstärke besitzt und damit auch eine höhere hydrothermale und mechanische Stabilität vorliegt.

Wichtige Eigenschaften für das Projekt waren außerdem Reproduzierbarkeit der Synthese bzw. der spezifischen Eigenschaften des Materials. Der Support sollte keinen Einfluss auf die weiteren Katalysatoreigenschaften besitzen. Dazu musste die Synthese skaliert werden, um genug einheitliches Material für eine gesamte Probenmatrix bereitstellen zu können.

Hierzu wurde die SBA-15-Synthese für größere Ansätze optimiert. Durch die Benutzung eines automatischen Laborreaktors (Labmax) ist die Synthese deutlich leichter zu reproduzieren als mit dem ursprünglichen Syntheseweg in Plastikflaschen. Der Labmax erlaubt eine sehr genaue Temperatureinstellung der Reaktionslösung in Zehntel-Grad-Schritten sowie die Einhaltung einer präzisen, kontrollierbaren Rührleistung. Mit Nutzung des Labmax-Gerätes wurde die reproduzierbare Synthese von zwei SBA-15-Ansätzen zu je 25 g in einer 5-Tage-Arbeitswoche möglich.

Die optimierte Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

In einem 2-l-Labmax-Reaktor werden 40,0 g des gelartigen Polymers P123 vorgelegt und 1470 ml 1,6 M Salzsäure dazugegeben. Bei einer Temperatur von 35 °C wird vier Stunden gerührt, um eine klare Lösung zu erhalten. Danach erfolgt die Zugabe des TEOS (77,4 g / 83 ml) innerhalb von 6 min. Die Hydrolyse wird bei 35 °C für 12 h durchgeführt. Automatisch wird dann bei dem Alterungsschritt auf 85 °C erwärmt und 24 h gealtert. Anschließend wird auf 25 °C gekühlt und die Reaktionslösung über einer G2-Fritte filtriert. Die erste Filtration der Reaktionslösung ist in wenigen Minuten beendet und wird durch das Waschen mit 250 ml Wasser abgeschlossen. Die erhaltenen weißen SBA-15-Bröckchen werden 16 h bei 80 °C getrocknet und danach fein zerrieben. Das trockene SBA-15-Pulver wird in einem Muffelofen vorsichtig calciniert (siehe Abbildung 6). Nach der Calcinierung wird das feine und staubige weiße Pulver homogenisiert und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gelagert.

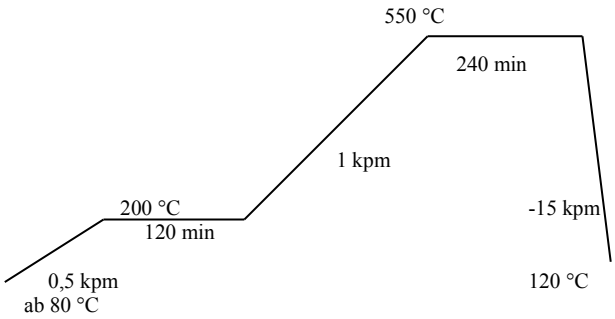


Abbildung 6 zeigt das Ofen-Programm der Calcinierung des SBA-15.

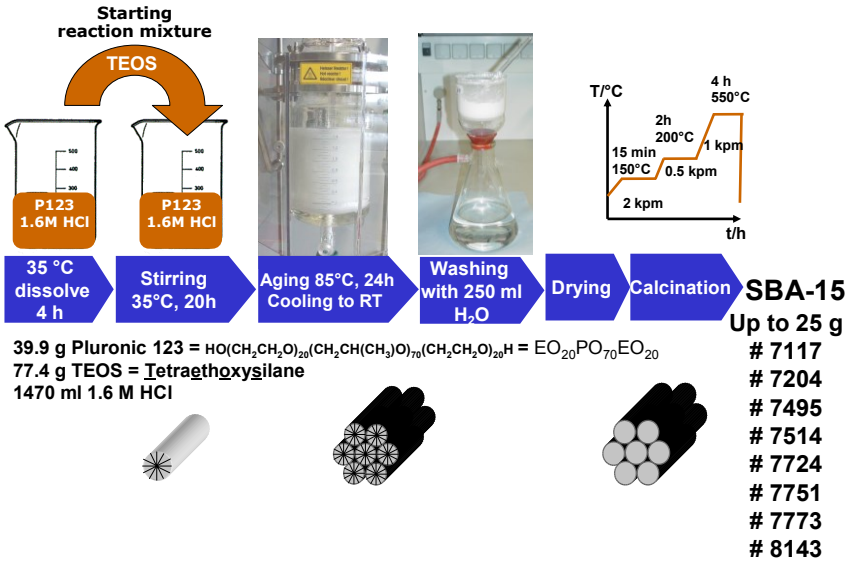


Abbildung 7 zeigt die optimierte SBA-15-Synthese als Schema.

Die Entfernung des P123 wird bei der optimierten Synthese nur durch die Calcinierung bewirkt, da die Entfernung durch Lösungsmittel wie Wasser und Ethanol in der Vergangenheit zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führte [42]. Besonders wird durch überhöhten Einsatz von Waschlösung die Mesoporenstruktur verändert, so dass unterschiedliche Porengrößen auftreten, was durch die teilweise Auflösung des Silicatmaterials bedingt wird. Im Fall von Kieselgel (Silicagel) wird dieser Effekt gut beschrieben [43]. Der Einsatz einer geringen Menge an Wasser (250 ml) soll die restliche Salzsäure größtenteils entfernen, damit bei der Calcinierung nicht unnötige korrosive HCl-Gase auftreten.

Die Calcinierung des SBA-15 bei Temperaturen von bis zu 550 °C entfernt das P123 restlos, d. h., es treten keine Kohlenstoffablagerungen in Form von Russ auf. Wie TGA-Messungen zeigen, lassen sich keine bedeutenden Unterschiede in dem Calcinierungprofil einer erst gewaschenen und später calcinierten Probe zu einer ungewaschenen und gleich calcinierten Probe nachweisen. Die Abgase enthalten, wie über Massenspektrometrie bestimmt wurde, keine erhöhten Mengen an HCl, sondern hauptsächlich H_2O und CO_x. Das P123-Polymer zersetzt sich bereits deutlich ab 200 °C, so dass bei der Ofen-Calcinierung eine isotherme Phase bei 200 °C eingestellt wird.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der gewaschenen (#6685, 0,03 Gew.% C) und ungewaschenen (#7204, 0,12 Gew.% C) Probe zeigen einen nur leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt in der ungewaschenen Probe. Zwar scheint die Menge an Kohlenstoff in der ungewaschenen Probe viermal höher zu liegen als bei der gewaschenen Probe, aber beide Werte sind deutlich geringer als die Fehlerabweichung in der CHN-Referenz-Probe mit +/- 0,15 Gew.% Kohlenstoff, so dass diese Werte, im Rahmen der Messungenauigkeit, als gleich anzusehen sind. Über XRF-Messungen werden, bis auf Silicium und Sauerstoff, keine anderen Elemente festgestellt.

Ein weiterer wichtiger Parameter des SBA-15 ist die Porosität und spezifische Oberfläche. In Abbildung 8 werden Durchmesser der Mesoporen und spezifische Oberfläche der beiden Proben gezeigt. Die Parameter unterscheiden sich nur unwesentlich, so dass die Anwendung des komplizierten Waschvorganges für ein gut definiertes SBA-15 nicht erforderlich ist.

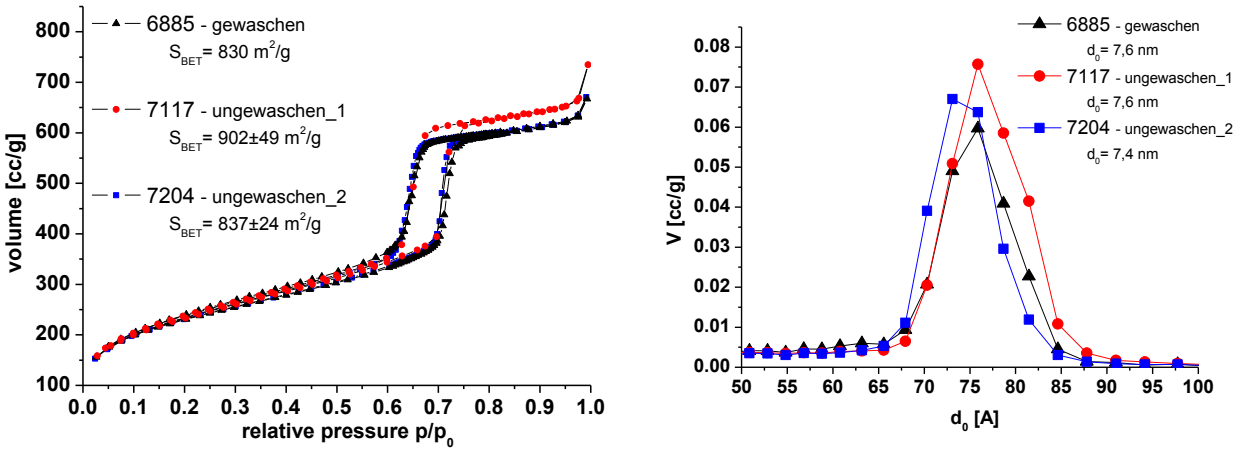


Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse und der N2-Sorptionsmessungen der gewaschenen und ungewaschenen Probe.

Um für die Probenmatrix ausreichend SBA-15 aus einem Ansatz zu erhalten, wurde die SBA-15-Synthese weiter auf einen 165-Gramm-Maßstab hochskaliert. Dazu wurde der 2-l-Reaktionsbehälter gegen einen 6-l-Reaktionsbehälter getauscht (siehe Abbildung 9). Wichtig war dabei auch, die Konzentration der Salzsäure zu verringern, da nun ein aus einer Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung (Hastelloy C-22) bestehender Rührer benutzt werden musste und dieser bei höheren Salzsäurekonzentrationen angegriffen werden würde.

Abbildung 9 zeigt Fotos der unterschiedlichen Reaktionsgefäße (6-l- und 2-l-Labmax) und von SBA-15 (165-Gramm-Maßstab).

Die auf einen 165-Gramm-Maßstab hochskalierte Synthese in dem 6-l-Reaktionsbehälter bewirkt eine Verringerung der Mesoporendurchmesser auf durchschnittlich 7,0 nm, während die anderen Strukturparameter sich kaum nennenswert ändern (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen hochskalierten SBA-15-Ansätze. Bis auf die Mesoporengröße (7,6 nm zu 7,0 nm) unterscheiden sich die Ansätze nicht nennenswert.

Proben-nummer	Ansatz-größe	M HCl	$S_{Mikroporen}$ [m²/g]	Porendurchmesser d_0 [nm] (über DFT-equ. bestimmt)	$S_{Mesoporen}$ [m²/g]	S_{BET} [m²/g]	$S_{Mikroporen}/S_{BET}$	Totales Porenvolumen [cm³/g]
8814	2 l	1,6	361	7,6	521	882	41%	1,04
8877	2 l	0,8	350	7,0	542	890	39%	1,01
8886	6 l	0,8	329	7,0	520	848	39%	0,97

Ein weiterer entscheidender Parameter des SBA-15 ist die Silanolgruppendichte. Es bieten sich verschiedene Methoden an, diese zu bestimmen [43]. Durch eine TGA-Messung wird der Silanolgruppengehalt über die Desorption von Wasser bestimmt, das durch Dehydroxylierung entsteht. Das Messprogramm besteht aus einer Trocknung der Probe bei 130 °C für zwei Stunden, um physikalisch adsorbiertes Wasser zu entfernen, und anschließender Temperaturrampe bis 1200 °C, um alle zugänglichen Silanolgruppen zu dehydroxylieren und zu Siloxangruppen umzuwandeln. Aus dem Massenverlust von 130 bis 1200 °C kann somit die Anzahl der Silanolgruppen bestimmt werden (siehe Abbildung 10). Mittels Massenspektrometrie wurde verifiziert, dass der Massenverlust ausschließlich auf die Desorption von Wasser zurückzuführen ist. 1 mol desorbiertes Wasser entspricht 2 mol OH-Gruppen.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können die verschiedenen Silanol-Spezies unterschieden werden. Wie in der Einleitung beschrieben, ändert sich die Anzahl der unterschiedlichen Gruppen mit der Temperaturbehandlung. Abbildung 11 zeigt die IR-Spektren und die Entwicklung der Silanolgruppen am Beispiel der SBA-15-Probe (#8877).

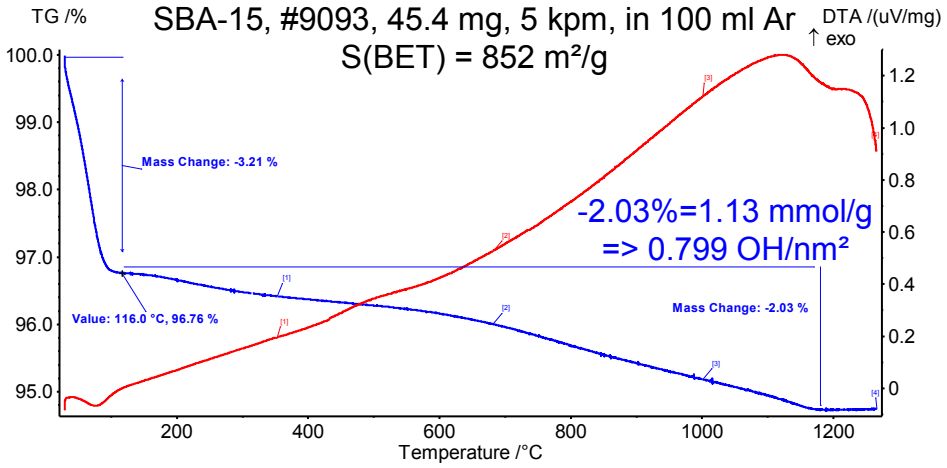


Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse der TGA-Messung des SBA-15.

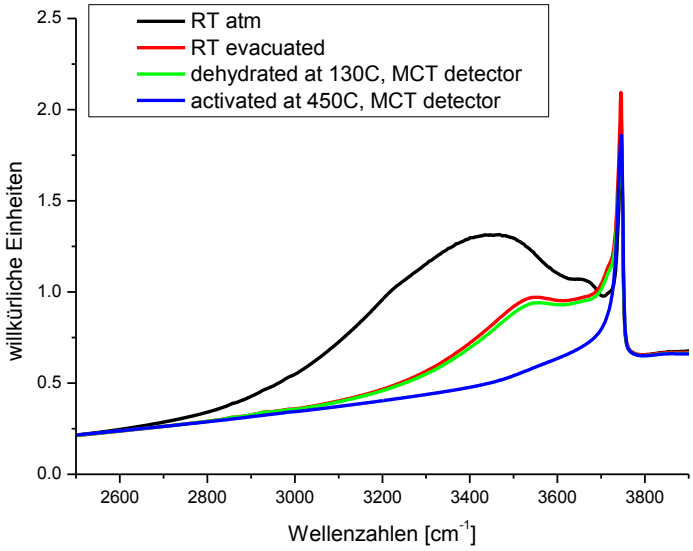


Abbildung 11 zeigt die IR-Spektren der SBA-15-Probe (#8877) an.

Die Temperatur der Calcinierung hat großen Einfluss auf das SBA-15-Material. Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit der Calcinierungstemperatur auf die Porosität des SBA-15. Mit höherer Temperatur sintert das Material, und die spezifische Oberfläche und Porengröße nimmt ab (siehe Abbildung 12 und Tabelle 2). Da die Dichte der Silanolgruppen ebenso abnimmt und damit auch die maximal mögliche zu verankernde Menge an Metalloxid, wird für die weitere Synthese der Katalysatoren nur bei 550 °C calciniertes SBA-15 benutzt.

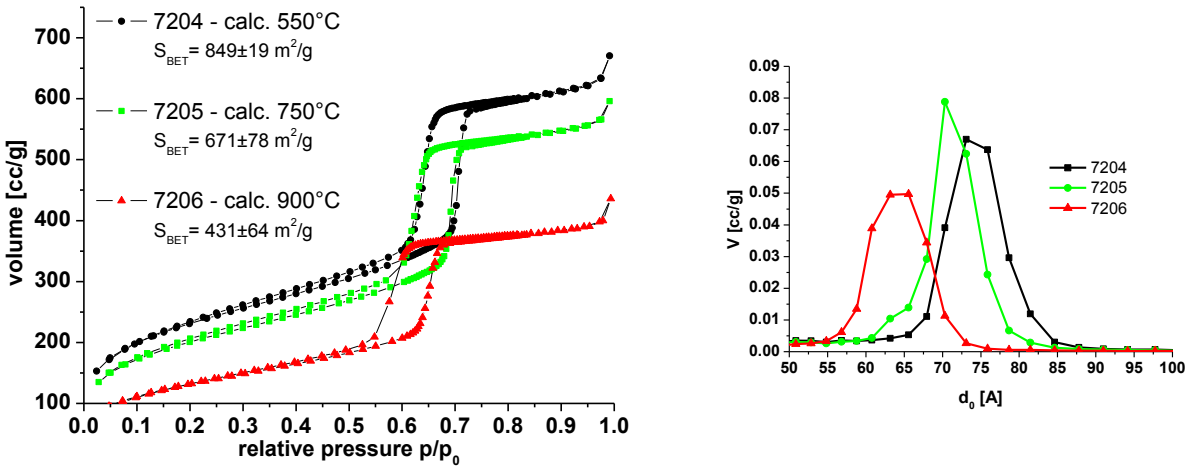


Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit der Calcinierungstemperatur auf die Porosität des SBA-15.

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der SBA-15-Parameter von der Calcinierungstemperatur.

Proben-nummer	Calcinierungs-temperatur [°C]	a_0 [nm]	d(100) [nm]	Porendurchmesser d_0 [nm] (über DFT-equ. bestimmt)	Wandstärke [nm]	S_{BET} [m²/g]	±
7204	550	10,84	9,42	7,4	3,4	849	19
7205	750	10,21	8,84	7,0	3,2	671	78
7206	900	9,43	8,17	6,3	3,1	431	64
6885	550	11,08	9,60	7,6	3,5	830	

Zum Schluss dieses Kapitels soll noch kurz auf die Stickstoffsorptionsmessungen und ihre Messparameter eingegangen werden, da für sehr genaue Messungen bei hochporösen Materialien einige Anpassungen vorzunehmen sind, damit Messungen aussagefähig werden. Ein wichtiger Punkt bei der Auswertung der Mesoporenverteilung ist die Verwendung mindestens von 150 Messpunkten für die Ermittlung der Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen. Damit wird gerade die Punktedichte im Bereich der Mesoporen erhöht und damit die Auswertung nach dem NLDFT-Ansatz verbessert (siehe Abbildung 13).

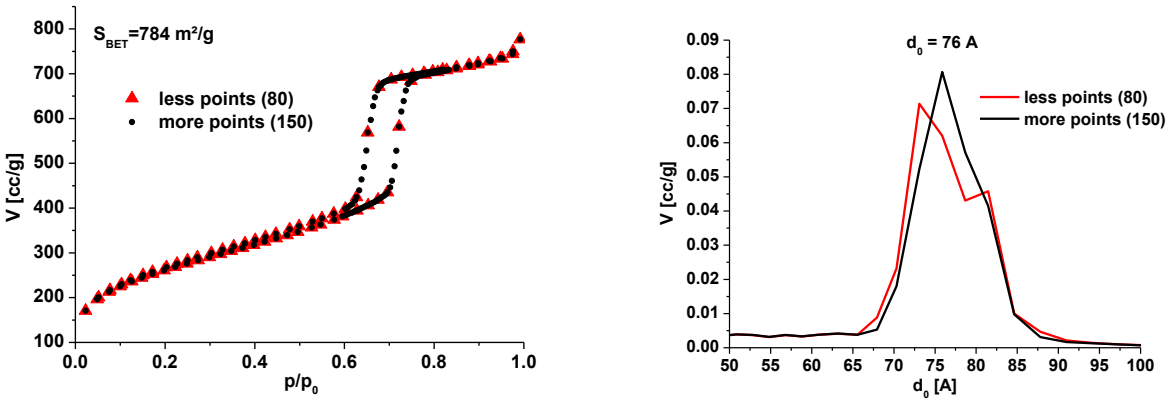


Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Messungen an SBA-15 (#7117) mit 80 Punkten und 150 Punkten und den Einfluss auf die Auswertung der Porengrößenverteilung über den NLDFT-Ansatz. Deutlich ist das Messartefakt bei der 80-Punkte-Messung in der Porengrößenverteilung zu erkennen, welches bei der 150-Punkte-Messung verschwindet.

3.2 Disperse Vanadiumoxide auf SBA-15

In diesem Kapitel wird die kontrollierte und reproduzierbare Synthese von gut definiertem SBA-15 mit Hilfe eines automatischen Laborreaktors beschrieben. Die hochskalierten SBA-15-Ansätze haben ausreichende Größe, um eine Reihe von vanadiumoxidggeträgerten Katalysatoren mit verschiedenen Vanadium-konzentrationen aus dem gleichen SBA-15-Ansatz herzustellen. Die Proben werden umfassend mit N_2-Adsorption, XRD, SEM, TEM, XPS-, NEXAFS-, Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Mit der selektiven Propanoxidation (ODH) wird ihre katalytische Leistung getestet. Es wird gezeigt, dass sich für geringe Beladungen die strukturellen und katalytischen Eigenschaften der Proben nur leicht unterscheiden. Nur bei Beladungen, bei denen dreidimensionale Vanadiumoxide mit kristall-volumenartiger („bulkartiger“) Struktur vorliegen, zeigt der Katalysator deutliche Unterschiede im katalytischen Verhalten. Die meisten Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [39] bereits publiziert.

3.2.1 Morphologie der Katalysatoren

Die in einem automatisierten Laborreaktor durchgeführte SBA-15-Synthese ermöglicht die Hochskalierung der Trägerherstellung. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse der SAXRD-, BET-, EDX- und ICP-AES-Messungen zusammen. 2, 4, 6, 8 und 20 Gew.% Vanadium wurden als Decavanadat zu dem funktionalisierten SBA-15 dazugegeben. Die ICP-AES- und EDX-Messungen zeigen, dass bis auf die 20 Gew.% Vanadiumbeladung alle Zielvorvorgaben erreicht wurden. Im Falle der maximalen Beladung von 20 Gew.% wurde lediglich eine Beladung von etwa 14 Gew.% erreicht.
Beim Tränkverfahren (Incipient-Wetness-Imprägnierung) wurde als Vanadium-Monolage auf Silica eine Oberflächenbeladung von weniger als 0,7 Atomen Vanadium pro nm^2 Silica vorgeschlagen. Dieser Wert ist sehr viel geringer, als er sonst für oxidische Träger (Supports) beobachtet wird. Eine Erklärung dafür ist die geringere Dichte und Reaktivität der Silica-Hydroxylgruppen (Silanolgruppen) an der Oberfläche [44].
Entgegen der Incipient-Wetness-Imprägnierung beinhaltet die Ionenaustausch-Methode einen sorgfältigen Waschvorgang nach dem Ionenaustausch. Bei diesem Vorgang wird nahezu das gesamte ungebundene Decavanadat von den Proben weggewaschen. So kann in dieser Hinsicht die Ionenaustausch-Methode mit der Atomic-Layer-Deposition (ALD) verglichen werden. Auf Proben, die mit Hilfe der ALD dargestellt wurden, sind anstatt der eingesetzten 21,6 Gew.% Vanadium nur 9,2 Gew.% auf dem Katalysator gefunden worden. Diese Beladung entspricht aber einer Oberflächendichte von 1,91 Vanadiumatomen pro nm^2 [45]. Bei Probe 14V/SBA-15 in dieser Arbeit ist die Oberflächendichte mit 13,6 V/nm^2 viel höher (siehe Tabelle 3). Das ist ein weit über dem Grenzwert liegender Wert, bei dem normalerweise kristallines V_2O_5 beobachtet wird.

Tabelle 3 zeigt die physikalischen Eigenschaften der V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren im Vergleich zum unbeladenen Träger.

Probe	V-Beladung ICP [Gew.%] bzw. EDX [Gew.%]	$S_{Mikroporen}$ [m²/g]	S_{BET} [m²/g]	$S_{Mikroporen}/S_{BET}$ [%]	V [a] Atome / nm²	Porendurch-messer [b] [nm]	*a* [c] [nm]	Dicke der V-Schicht [d] [nm]	#
SBA-15	-	353	1138	31	-	7.0	10.85	-	6482
2V/SBA-15	2.3 / 2.0	182	550	33	0.6	6.8	10.63	~0	6624
4V/SBA-15	4.7 / 4.5	127	473	27	1.4	6.8	10.66	~0	6625
SBA-15	-	449	1095	41	-	7.1	10.63	-	6483
6V/SBA-15	6.4 / 6.3	131	434	30	2.1	6.8	10.84	~0.3	6626
8V/SBA-15	8.1 / 8.9	102	369	28	3.1	6.8	10.85	~0.3	6627
14V/SBA-15	13.6 / n.b.	9,4	141	7	13.6	6.5	11.19	~0.6	6844

[a] durch ICP-OES und BET-Auswertung bestimmt; [b] vom Desorptionsast der N_2-Isotherme mit einem DFT-Kernel errechnet; [c] über SAXRD; [d] V-Schichtdicke ist aus der Hälfte der Differenz der Wanddicke von Katalysator und Träger berechnet.

In bisherigen Publikationen, bei der die Ionenaustausch-Methode angewandt wurde, wird die maximale Dispersion, d.h, die höchste Beladung, bei der keine Kristallite auftreten, von Vanadiumoxid auf SBA-15 mit 7,2 Gew.% Vanadium angegeben. Das entspricht einem Wert von 2,3 Vanadiumatomen pro nm^2 [38]. Bei der Probe 8V/SBA-15 werden hier 3,1 Vanadiumatome pro nm^2 Katalysatoroberfläche gemessen. Bei der 14V/SBA-15-Probe mit einer Beladung von 13,6 Vanadiumatomen pro nm^2 sollte eigentlich kristallines Vanadium(V)-oxid (V_2O_5) erwartet werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt aber keine Reflexe, so dass das Vorhandensein größerer V_2O_5-Kristallite ausgeschlossen werden kann. Das Raman-Spektrum allerdings zeigt deutlich die Signale des kristallinen dreidimensionalen Vanadiumpentoxids (V_2O_5) (siehe Abbildung 21). Die Methode der Raman-Spektroskopie ist sehr viel empfindlicher zur Identifizierung von dreidimensionalen V_2O_5-Kristallen im Nanometerbereich. Peter Stair et al. zeigten am Beispiel von MoO_2, dass typische Festkörper-Raman-Spektren schon bei Schichtdicken zwischen 0,6 bis 0,8 nm auftreten, welche weniger als zwei Elementarzellen entsprechen [46].

In Abbildung 14 sind die Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen der verschiedenen Proben dargestellt. Die spezifische Oberfläche sinkt drastisch mit der Erhöhung der Vanadiumbeladung (Tabelle 3). Für die weniger beladenen Proben wird dieses durch den Graftingschritt verursacht [47]. Alle Proben besitzen eine Typ IV-

Isotherme mit H1-Hysterese, welche auf die intakte 2D-zylindrische Porenstruktur des SBA-15 schließen lässt. Selbst für die hochbeladene Probe 14V/SBA-15 sind die Mesoporen nicht blockiert, obgleich die Oberfläche nur noch weniger als 15% der ursprünglichen SBA-15-Oberfläche beträgt. Die Mikroporenoberfläche, das Mikroporenvolumen und das Gesamtporenvolumen sinken mit höherer Beladung an Vanadiumoxiden.

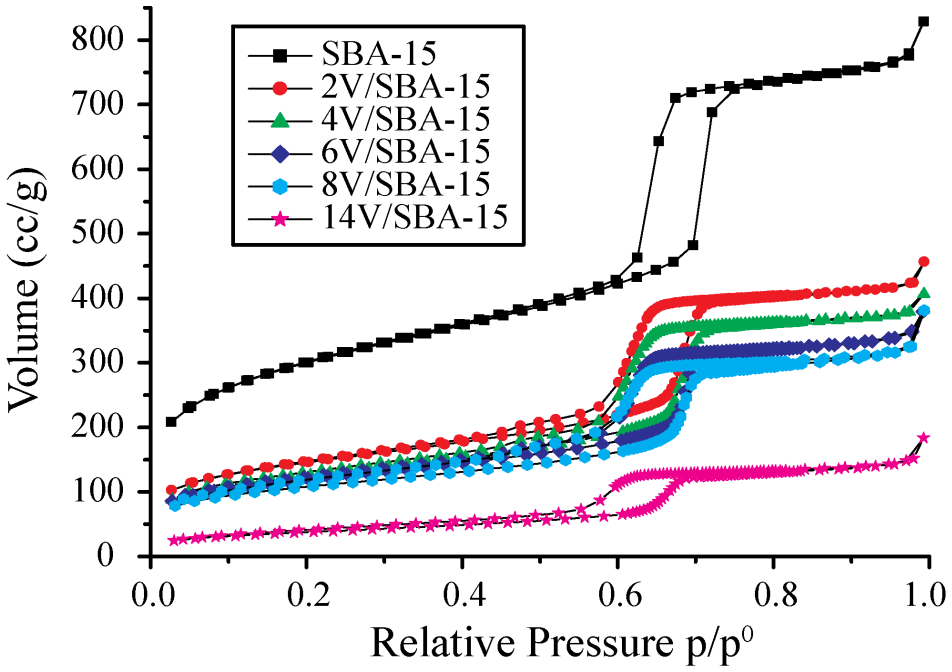


Abbildung 14 zeigt die bei -196°C erhaltenen Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen der verschiedenen V/SBA-15-Proben.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie lässt sich die ungestörte 2D-Poren-Struktur ebenfalls erkennen. Auf den TEM- und SEM-Fotos sind keine kristallinen V_2O_5-Partikel zu sehen. Mit Hilfe eines EDX-Mappings lässt sich die homogene Vanadiumverteilung innerhalb der Primärpartikel der Probe überprüfen (siehe Abbildung 15 bis Abbildung 18). So wird gezeigt, dass die lokale Beladung (per EDX gemessen) der Proben mit der integralen Beladung (per ICP-OES gemessen) sehr gut übereinstimmt. Geringe Abweichungen der EDX-Werte sind durch Strahleffekte und/oder verschiedene Pulverschichtdicken bei der Probenvorbereitung zu erklären.

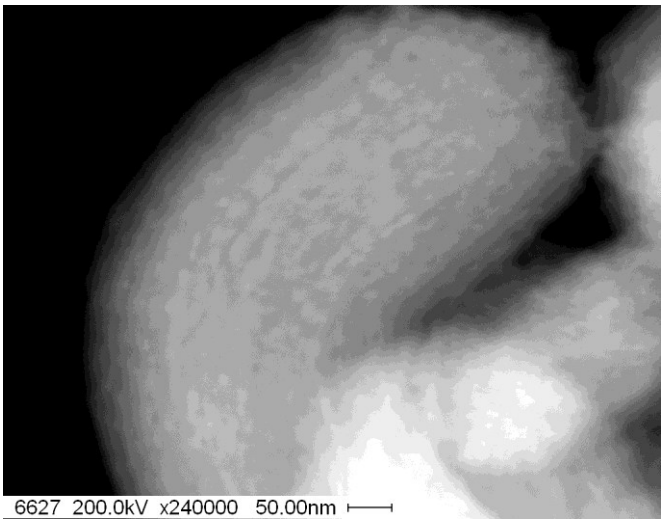


Abbildung 15 zeigt ein STEM-Bild eines Partikels der 8V/SBA-15-Probe (#6627)

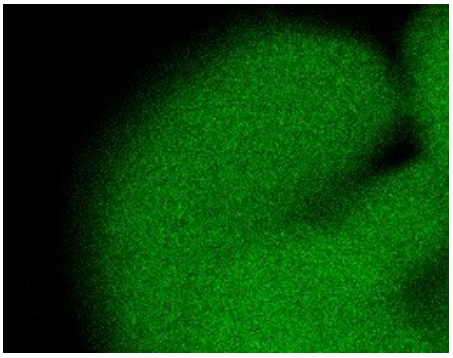


Abbildung 16 zeigt das Si-EDX-Mapping.

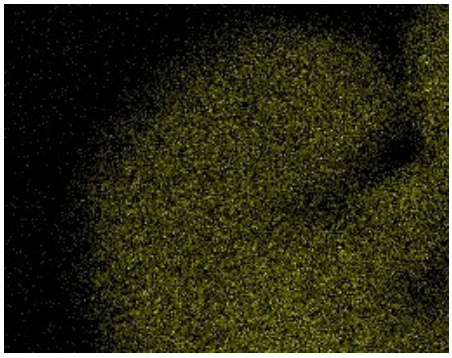
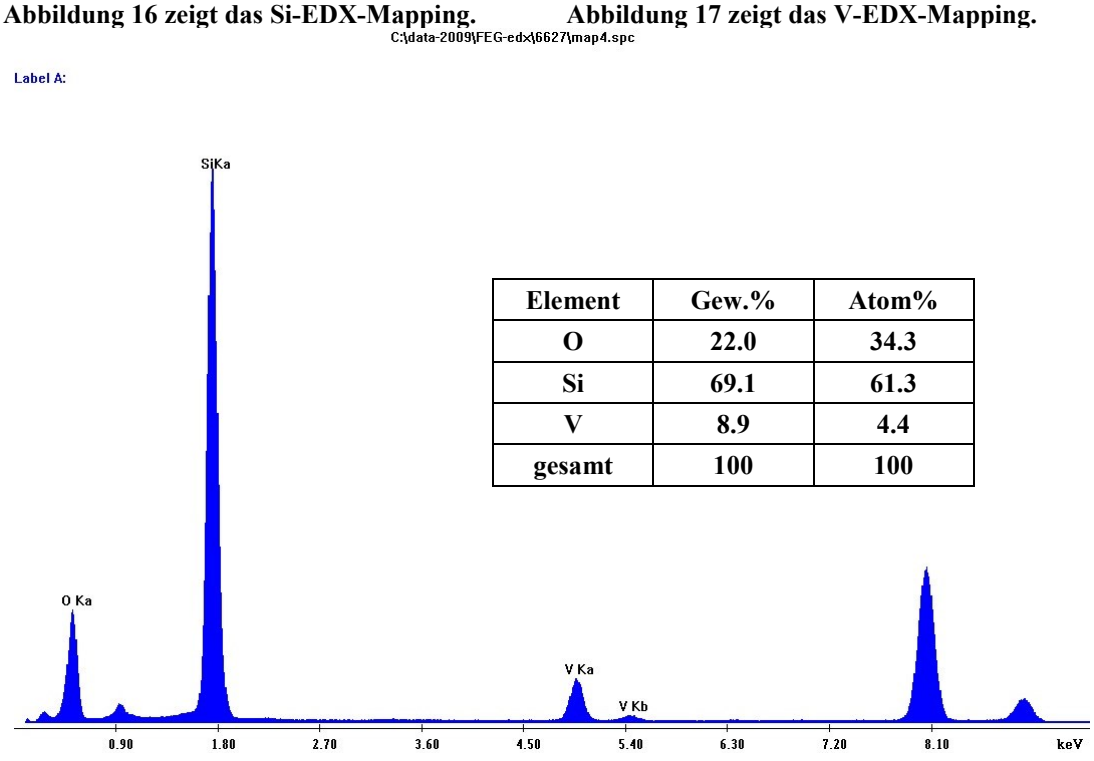


Abbildung 17 zeigt das V-EDX-Mapping.



Element	Gew.%	Atom%
O	22.0	34.3
Si	69.1	61.3
V	8.9	4.4
gesamt	100	100

Abbildung 18 zeigt das EDX-Spektrum der 8V/SBA-15-Probe (#6627).

Ebenso wie die spezifische Oberfläche nimmt der Porendurchmesser nach der Vanadiumbeladung ab (siehe Abbildung 14). Der Porendurchmesser der 2 bis 8 Gew.% Vanadiumproben bleibt konstant, während er erst bei der 14V/SBA-15-Probe um 3 Å abnimmt. Über den a(100)-Reflex aus den XRD-Daten und den damit berechneten Abstand der Poren a und den Porendurchmessern kann eine ungefähre Abschätzung der Vanadiumoxidschichtdicke berechnet werden (Tabelle 3). Der V-O-Abstand beträgt ungefähr 2 Å. Für die 2V/SBA-15- und 4V/SBA-15-Probe ergibt diese Abschätzung keine positiven Werte, so dass im Rahmen des Fehlerbereichs keine Änderungen zur unbeladenen SBA-15-Probe beobachtet werden. Die Dicke der Vanadiumoxidschicht wird für die 6V/SBA-15- und 8V/SBA-15-Probe ca. 3 Å groß, während sie für die 14V/SBA-15-Probe auf ca. 6 Å ansteigt. Da nicht mehr nur eine Sub- oder Monolage an Vanadiumoxiden (wie bis einschließlich zur 8V/SBA-15-Probe), sondern scheinbar erste übereinander liegende Elementarzellen an V_2O_5 gebildet wurden, kann dieses gut das Auftreten von den Vanadium(V)-oxid-Raman-Spektren der 14V/SBA-15-Probe erklären. Wie bereits erwähnt, konnten diese Nanokristallite nicht mit Röntgenpulverdiffraktometrie oder Elektronenmikroskopie detektiert werden, da sie deutlich unter der Nachweisgrenze der beiden Methoden liegen.

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung geträgerter Vanadiumoxid-Spezies

Der Einfluss des Wassers auf die Dispersion von V_xO_y auf Silica wurde in vielen Publikationen untersucht [41, 48-50]. Hydratisierte Vanadiumoxid-Spezies auf Silica bestehen aus Lagen von polymerisiertem Vanadiumoxid. Das Vanadiumatom ist hierbei in pseudo-oktaedrischer Koordination [48]. Ein Wassermolekül ist an ungefähr jedem zweiten Vanadiumatom in einer voll hydratisierten Probe gebunden [44]. Bei der Dehydratation depolymerisieren die Spezies und formen Dimere und Oligomere mit tetraedrisch koordinierten VO_4-Einheiten (siehe Abbildung 19).

Der dehydratisierte Katalysator wurde mit UV/Vis-Spektroskopie bei -100°C untersucht (siehe Abbildung 20). Alle Spektren zeigen Sauerstoff→Vanadium Ladungstransfer-Banden (engl. CT Bands). Die Position der Banden kann benutzt werden, um die Koordination und den Grad der Polymerisation der Vanadiumoxid-Spezies abzuschätzen, da bei einer Polymerisation von VO_4- und VO_6-Einheiten die CT-Banden zu geringeren Energien (höheren Wellenlängen) verschoben werden [48, 51].

Alle Spektren der hydratisierten Proben zeigen Übergänge bei ~260 und ~370 nm mit Ausläufern von Absorptionsbanden bis zum sichtbaren Bereich. Die Absorptionsbanden von Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) bei 288/363 nm und Natriummetavanadat ($NaVO_3$) bei 281/353 nm sind tetraedrisch koordinierten Polyvanadaten zugeordnet [48]. Die beobachteten Übergänge der hydratisierten Proben zeigen das Vorliegen von polymerisierten Vanadiumoxid-Spezies an (siehe Abbildung 19).

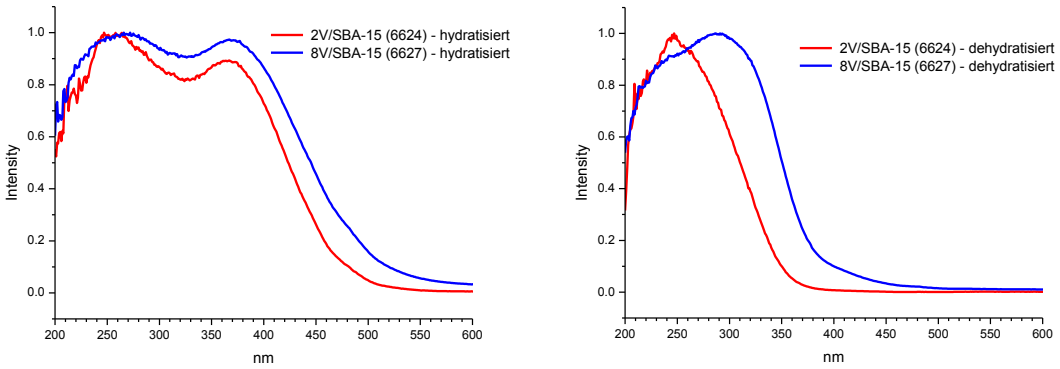


Abbildung 19 zeigt die UV/Vis-Spektren der 2V/SBA-15- und 8V/SBA-15-Probe im hydratisierten (links) und dehydratisierten (rechts) Zustand.

In dem Fall der dehydratisierten Katalysatoren wird eine Hauptbande für jede Probe beobachtet, welche zusammen mit der Absorptionskante und dem Absorptionsmaximum mit höherer Beladung zu höherer Wellenlänge mit geringerer Energie wandert (siehe Abbildung 20). Das Vorliegen von nur einer einzelnen CT-Bande bei höheren Energien und gleichartigen Bandpositionen für verschieden beladene Vanadiumoxid-Silica-Katalysatoren gilt als Hinweis auf das ausschließliche Vorhandensein von isolierten tetraedrischen $O=V(-O-Si)_3$-Spezies [52, 53]. Bei genauerer Untersuchung der hoch aufgelösten UV/Vis-Spektren der 2V bis 14V/SBA-15 Proben fällt auf, dass der Peak in Wirklichkeit aus mindestens zwei weiteren Übergängen mit Maxima um 250 nm bis 300 nm besteht. Diese zwei weiteren Peaks wurden isolierten Vanadium-Spezies und auch oligomeren V-O-V-Spezies zugeordnet [54]. Das Merkmal des Peaks um 300 nm beherrscht das Spektrum der Katalysatoren mit Beladung >2,1 V-Atome/nm^2. Bei geringeren Beladungen tritt das Peakmaximum bei kleineren Wellenlängen von 300 nm auf. Diese Änderung deutet ein Vorherrschen von monomeren Spezies bei den 2V bis 6V/SBA-15-Katalysatoren (0,6 bis 2,1 V-Atomen/nm^2) an. Untersuchungen der Struktur von Vanadiumoxiden auf Aluminiumoxid unterstützen diese Annahme, da bei Vanadiumbeladung größer als 1,2 V/nm^2 Mono- und auch Polyvanadate gleichzeitig vorliegen. Bei Beladung von mehr als 4,4 V/nm^2 auf Aluminiumoxid finden andere Autoren ebenfalls V_2O_5 in geringen Mengen [55, 56].

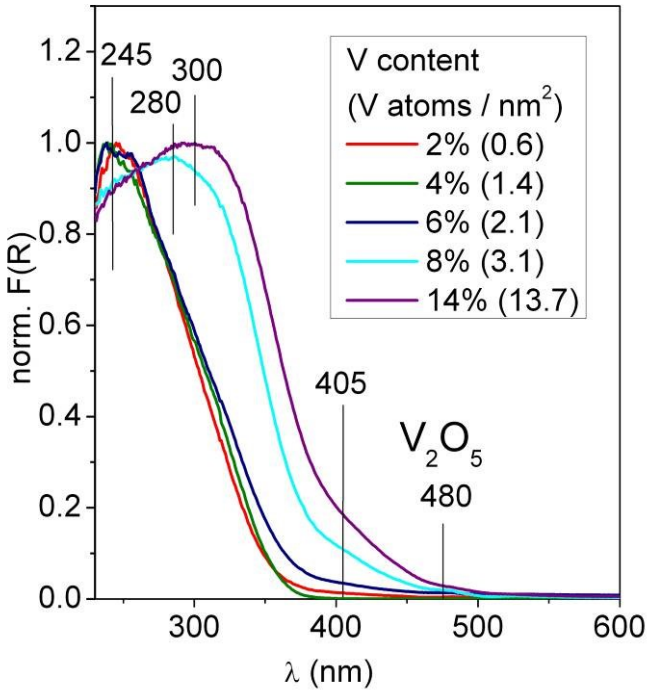


Abbildung 20 zeigt die UV/Vis-Spektren der dehydratisierten V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren bei -100°C

Kürzlich durchgeführte Untersuchungen mit der Resonanz-Raman-Spektroskopie bei verschiedenen Anregungslaserwellenlängen deuten sogar auf drei verschiedene monomere VO_4-Spezies auf Aluminiumoxid bei geringen Beladungen von 0,16 V/nm^2 hin, obwohl das UV/Vis-Spektrum nur eine einzelne Bande aufweist [57, 58]. Das Vorliegen einer Mischung von verschiedenen Vanadiumoxid-Spezies wurde mit Hilfe von NEXAFS (Near-edge x-ray absorption fine structure; deutsch: Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) auch bei dem mesoporösen Silica SBA-15 belegt [59, 60].

Die Verschiebung der Energiekanten und der Absorptionsmaxima der dehydratisierten SBA-15 Proben in Abbildung 20 kann durch eine Änderung des Polymerisationsgrades erklärt werden. Es ist allgemein bekannt, dass die Elektronendichte von Metalloxid-Domänen von der Partikelgröße abhängig ist. Die lokale Elektronendichte nimmt für größere Partikel ab, und die Elektronen werden stärker delokalisiert, und das führt zu kleineren Werten für die Energiekanten [61]. Jedenfalls wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pulverröntgenbeugung (XRD) in der höchstbeladenen 14V/SBA-15 Probe im UV/Vis-Spektrum bei etwa

500 nm keine Absorptionsbande gefunden. Sie wäre ein Hinweis auf Anwesenheit von 3D-kristallinem Vanadiumpentoxid gewesen. Aber mit höheren Beladungen der 4V bis 14V/SBA-15 Proben nimmt die Amplitude und Breite der Bande um 400 nm zu; das wiederum lässt auf eine fortschreitende Polymerisation der Vanadium-Spezies schließen.

Die Raman-Spektren der V/SBA-15-Proben wurde mit einem Laser der Wellenlänge 488 nm (blau) erhalten und werden in Abbildung 21 gezeigt. Das Signal um 1047 cm^{-1} beherrscht die Spektren der Proben 2V bis 8V/SBA-15. In der Literatur wurde die Bande der Schwingungsbewegung der V=O-Einheit dem Monovanadat zugeordnet [23]. Durch ^{18}O-Markierung ist die Bande als monoxo V=O Streckschwingung nachgewiesen worden [53, 62, 63]. Trotzdem können monomere und oligomere Vanadium-Spezies mit Schwingungsspektroskopie nicht unterschieden werden, da theoretische Berechnungen die V=O-Streckschwingung der verschiedenen Moleküle im einem eng beieinander liegenden Bereich zwischen 1025 und 1050 cm^{-1} Wellenzahlen vorhersagen [64]. In Abbildung 21 wird gezeigt, dass der Peak bei 1047 cm^{-1} eine ausgeprägte Schulter zu größeren Wellenzahlen um 1080 cm^{-1} besitzt. Die Schulter wird den charakteristischen Si-O^-- und Si(-O^-)$_2$-Eigenschaften zugeordnet, die auftreten bei der Bildung von V-O-Si-Bindungen und der damit einhergehenden gestörten reinen Silica-Schwingung [48, 52, 53]. Allerdings verschiebt sich diese Bande bei einem ^{16}O-^{18}O-Isotopen-Austausch, obwohl dabei am Silica-Träger kein bedeutender Sauerstoffaustausch beobachtet wurde. So könnte die oben beschriebene Zuordnung fehlerhaft sein. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Bande bei 1080 cm^{-1} von in-phase V-O-Si-Schwingung verursacht wird [64, 65]. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorliegen von zwei verschieden strukturierten Vanadylgruppen. Dafür spricht, dass das Intensitätsverhältnis der 1047 und 1080 cm^{-1} Peaks nicht konstant ist, sondern sich mit Erhöhung der Vanadiumbeladung ebenfalls erhöht. Bei den 2 bis 8 Gew. % V/SBA-15-Proben ist eine schwache Bande um 925 cm^{-1} im Raman-Spektrum zu beobachten. Die Zuordnung der Bande wird kontrovers in der Literatur diskutiert. Die Zuordnungen reichen von V=O-Streckschwingungen in polymeren Vanadiumoxidketten [51], polymeren V-O-V-Schwingungen [62, 66] bis zu Peroxo-O-O-Streckschwingung in regenschirmartigen O=V(O_2)OSi-Strukturen [67]. Auch Dihydroxyl-Spezies wie O=V$(OH)_2$(O-Support) mit nur einer Vanadium-Träger-Bindung sind im Gespräch [68, 69]. Allerdings zeigen quantenchemische Berechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, dass V-O-V-Schwingungen

unterhalb von 800 cm^{-1} erscheinen sollten [64]. Die beobachteten V-OH-Schwingungsmoden lassen sich durch Hydratationseffekte erklären [70]. Die Bande bei 925 cm^{-1} ist als eine „out-of-phase“ Vanadium-Silica-Träger-Schwingung zu betrachten, was in Übereinstimmung mit der aktuellen Literatur steht [55-58, 64]. Das Vorliegen von 3-D kristallinem Vanadiumoxid kann mit sehr hoher Empfindlichkeit durch Raman-Spektroskopie überprüft werden. Die wichtigsten Banden sind 144, 284, 303, 404, 482, 525, 702 und 994 cm^{-1} [45, 48]. Alle diese Peaks sind im Spektrum der 14V/SBA-15-Probe (siehe Abbildung 21) zu beobachten. Die Schwingungsresonanz bei 994 cm^{-1} erscheint auch in den Spektren von 6V und 8V/SBA-15-Proben. Der erst im Spektrum der 4V/SBA-15-Probe sichtbare Peak bei 144 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Intensität des UV/Vis-Spektrums oberhalb von 400 nm. Doch muss beachtet werden, dass kristallines V_2O_5 einen viel stärkeren Raman-Streuquerschnitt als die amorphen Vanadyl-Spezies besitzt. So sind diese Peaks höchstens Spuren von kristallinem Vanadiumoxid zuzuordnen, das vom nicht vollständigen Auswaschen des ungebundenen Butyl-Ammonium-Decavanadats verursacht wird. Auch Strukturänderungen während der Calcinierung der gebundenen Vanadatprecursoren könnten diese schwachen Peaks hervorrufen. Auch im Fall der 14V/SBA-15-Probe zeigt das Raman-Spektrum bei 1047 cm^{-1} eine Bande, die die Existenz von tetraedrischem V_xO_y als wahrscheinlichem Hauptanteil der Spezies belegt. Unterstützt wird diese Behauptung vom Fehlen einer Absorption um 500 nm in den UV/Vis-Spektren und ebenso der Abwesenheit jeglicher XRD-Reflexe von V_2O_5 im Röntgenpulverdiffraktogramm der 14V/SBA-15-Probe.

Durch die Ionenaustausch-Methode wurden in Spuren bulkartige Vanadium-Spezies ab einer Oberflächenbedeckung von 3,1 Vanadiumatomen pro nm^2 SBA-15 gefunden. Bei Beladungen über 13,6 V/nm^2 bildet sich dreidimensionales amorphes Vanadiumpentoxid (V_2O_5), aber ein nachweisbarer Anteil von Vanadium bleibt hochdispers an die Oberfläche der SBA-15-Kanäle gebunden.

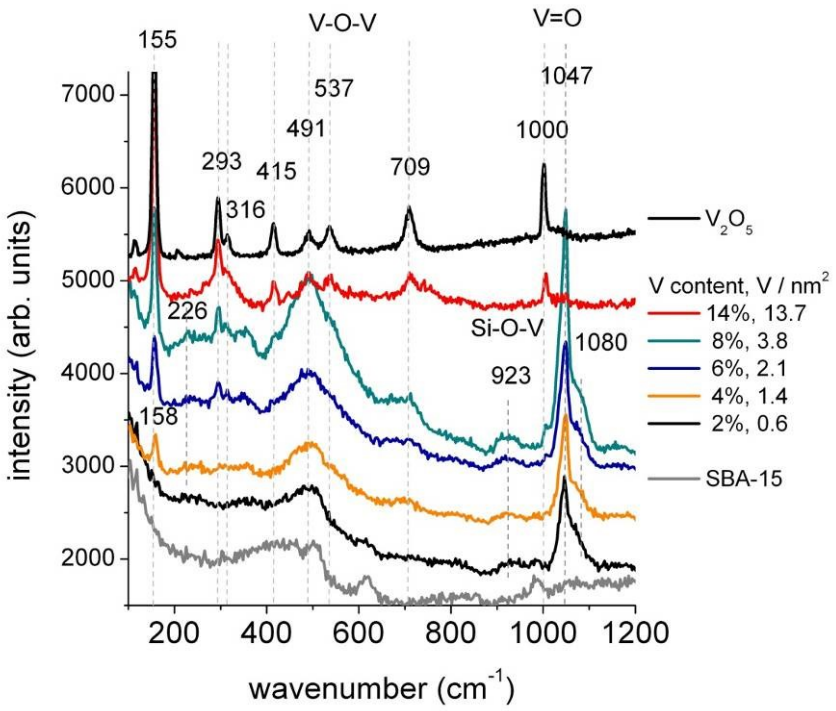


Abbildung 21 zeigt die mit einem 488 nm Laser erhaltenen Raman-Spektren der dehydratisierten V/SBA-15-Proben. Die Spektren wurden übersichtshalber gegeneinander versetzt. Die Intensität des Peaks um 155cm^{-1} der 14V/SBA-15-Probe wird nur zu einem Drittel gezeigt.

Mit zunehmender Beladung des Trägers ändert sich das Verhältnis der Monomer- zu Oligomer-V_yO_x-Spezies. Für Vanadiumkonzentrationen höher als 2,1 V/nm^2 dominieren oligomere Strukturen. Zu betonen ist, dass bereits bei Beladung von 0,6 Vanadiumatomen pro nm^2 Katalysatoroberfläche sowohl monomere als auch oligomere Strukturen nachzuweisen sind.

3.2.3 Katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Propan

Bei einer stöchiometrischen Mischung von Sauerstoff und Propan im Heliumträgergas und einer Reaktionstemperatur zwischen 380 und 450 °C wird in einem Beobachtungszeitraum von 12 Stunden nach Änderung der Reaktionsbedingungen jeweils nach 5 Minuten ein stationärer Zustand erhalten. Unter allen Reaktionsbedingungen wurde ein stationärer Zustand im Messzeitraum erhalten und keine Desaktivierung beobachtet. Unter alle Reaktionsbedingungen verbrauchten die Katalysatoren maximal 60% des eingesetzten Sauerstoffes, d.h., die Katalysatoren wurden in einem oxidierten Zustand gehalten.

Die selektive Propanumwandlung in diesem System nahm für alle Katalysatoren bei gleichzeitigem Anstieg des Propanumsatzes ab (siehe Abbildung 22). Bewirkt wird das durch die nachfolgende Verbrennung von C_3H_6 zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Diese Reaktion scheint eine geringere Aktivierungsenergie gegenüber der ODH von Propan zu besitzen [71]. Die gesamte Ausbeute, z.B. 3% bei 430 °C (siehe Tabelle 4), ist sehr viel geringer als die für Vanadium-SBA-15-Katalysatoren dokumentierten Werte, die bis zu 30% Ausbeute betragen [36, 54, 72]. Hier in dieser Arbeit wurde mit niedrigeren Reaktionstemperaturen als 550 bis 650 °C der zitierten Autoren gearbeitet. Höhere Temperaturen führen zu einer höheren Selektivität als direkte Folge der geringeren Aktivierungsenergie der nachfolgenden Totaloxidation [71, 73, 74]. Weiterhin könnten Gasphasenreaktionen (ab Reaktionsstemperaturen von 550 °C und mehr) mit einem erheblichen Anteil zu den gebildeten Produkten beitragen.

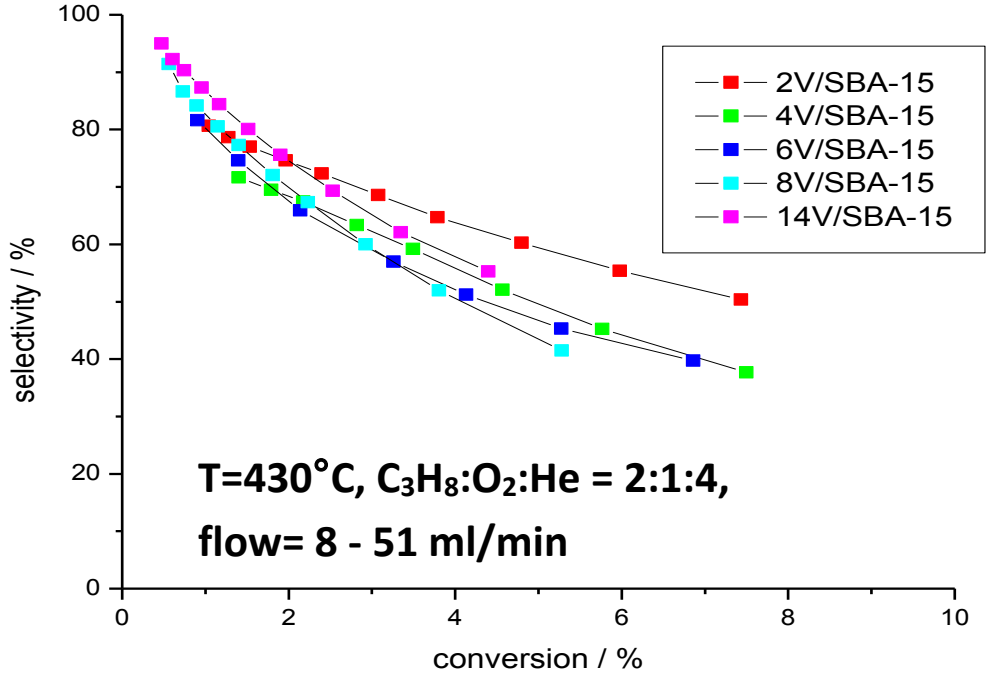


Abbildung 22 zeigt die Selektivität zu Propen in Abhängigkeit des Propanumsatzes der verschiedenen Katalysatoren.

Tabelle 4 zeigt die kinetischen Daten der V/SBA-15-Katalysatoren für die ODH von Propan [a]

Probe	Selektivität zu Propen [b] [%]	Aktvierungsenergie [kJ/mol]	Reaktionsordnung Propan	Reaktionsordnung Sauerstoff
2V/SBA-15	60	134 ± 4	1.17 ± 0.05	0.28 ± 0.02
4V/SBA-15	50	141 ± 7	1.22 ± 0.01	0.36 ± 0.05
6V/SBA-15	47	141 ± 6	1.13 ± 0.01	0.35 ± 0.04
8V/SBA-15	44	147 ± 11	1.24 ± 0.01	0.30 ± 0.04
14V/SBA-15	52	151 ± 25	1.30 ± 0.12	0.16 ± 0.04

[a] Die Fehler zeigen die Standardabweichung von je 5 bis 7 Messungen im Fall der Aktivierungsenergien und 2 Messungen im Fall der Reaktionsordnung. Zwei unterschiedliche Katalysatoreinwaagen wurden jeweils benutzt; [b] bei einem Umsatz von 5 % bei 430 °C

Als Ursache für die höhere Selektivität von V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren im Vergleich zu V_xO_y/MCM-41-Katalysatoren wurde der schnellere Abtransport des Propens von den aktiven Zentren und damit die stärker verhinderte Totaloxidation genannt [54, 72]. In dieser Arbeit stimmt der innere Porendurchmesser mit dem Porendurchmesser des von Liu et al. [54] untersuchten SBA-15-Materials überein. Der SBA-15-Funktionalisierungsschritt und die Vanadiumoxidbeladung reduzieren den Porendurchmesser. Vor allem bei den hoch beladenen Proben zeigt sich der Vorteil der Ionenaustausch-Methode, da trotzdem der Porendurchmesser in der gleichen Größenordnung bleibt und nur leicht in Abhängigkeit zu der Metallbeladung abnimmt. Verstopfungen oder auch nur starke Verengungen der Poren mit Vanadiumoxiden könnten zu einem verzögerten Stoffaustausch führen, d.h., zu einer langsameren Diffusion der Produkte von den aktiven Zentren zurück zu der Gasphase und damit zu einer weiteren unerwünschten Oxidation des Propens zu Kohlenstoffoxiden.
Dennoch steht die Selektivität nicht klar in einer Abhängigkeit zum Porendurchmesser. Besonders die 14V/SBA-15-Probe zeigt im Vergleich zu den geringer beladenen Vanadiumoxid-Katalysatoren eine deutlich andere Abhängigkeit. Die Ergebnisse lassen die Vermutung aufkommen, dass eher unterschiedliche Strukturen der aktiven Zentren bei der 14V/SBA-15-Probe die verschiedenen katalytischen Eigenschaften verursachen.

Die einzigen Hauptreaktionsprodukte sind Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Propen (C_3H_6). Ethen (C_3H_6) wird nur mit Selektivitäten unter 2% gebildet, während Acrolein (C_3H_4O) und Acrylsäure ($C_3H_4O_2$) nur in Spuren gefunden werden. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu früheren Arbeiten [36, 44, 54, 75] und können durch unterschiedliche Zusammensetzungen des Eduktgases und geringere Reaktionstemperaturen erklärt werden.
Iglesia und Mitarbeiter fanden ein Maximum der Propenselektivität bei mittleren Vanadiumoxidbeladungen auf verschiedenen Trägern, welches mit erhöhtem Vorliegen von V-O-V-Zentren in Verbindung gebracht wurde [23, 73]. In dieser Arbeit tritt kein augenscheinlicher Trend bei den Selektivitäten auf, die in Abbildung 22 gezeigt werden. Alle Katalysatoren verhalten sich sehr ähnlich, was in Übereinstimmung zu Vanadiumoxid auf MCM-41 steht [76]. Zusammengefasst lässt

sich dadurch schlussfolgern, dass sich die molekulare Struktur der Katalysatoren mit Erhöhung der Beladung von Monomeren und kleineren Oligomeren (z.B. Dimeren) zu einem größeren Verhältnis an Oligomeren ändert und erst bei 14 Gew.% Vanadium eine Nano-Kristallitbildung auftritt.

Tabelle 4 zeigt die kinetischen Messwerte, die Aktivierungsenergien und die Reaktionsordnungen der Katalysatoren bei der ODH von Propan an. Die Auswertung der Arrheniusgraphen ergibt Propan-Aktivierungsenergien von 134 bis 151 kJ/mol (siehe Abbildung 24). Für die 2V/SBA-15-Probe (0,6 V/nm^2) liegt der Wert mit 134 kJ/mol zwischen der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie mit 122 kJ/mol bei V_xO_y/MCM-41-Katalysatoren (>5 V/nm^2) [76, 77], dem theoretisch berechneten Wert von 123 kJ/mol für Vanadiumoxide auf Silica-Modellclustern [77] und bei Vanadiumoxid auf amorphen Silica (0,3 V/nm^2) gemessenen 146 kJ/mol [74]. Eine kinetische Untersuchung an V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren mit 2,7 Gew.% Vanadiumgehalt ergab eine deutlich geringere Aktivierungsenergie von 103 kJ/mol [78]. In der vorliegenden Arbeit sind die Propanaktivierungsenergien aller Katalysatoren ähnlich. Bei den niedrig beladenen Proben ist die experimentelle Reproduzierbarkeit der Messungen hervorragend und unabhängig von der Vorbehandlung. Ein Wechsel von einem „eingefahrenen“ Katalysator auf einen unbenutzten Katalysator ändert die Aktivierungsenergie nicht (siehe Abbildung 23). Die Situation ändert sich im Falle des 14V/SBA-15-Katalysators, da bei der Reaktion mit einem unbenutzten Anteil der Probe eine Aktivierungsenergie von 165 kJ/mol für den Temperaturbereich von 380 bis 450 °C gemessen wird. In den dann nachfolgenden Messungen fällt die Aktivierungsenergie dann auf einen Wert von 140 kJ/mol (siehe Abbildung 23). Während sich die Katalysatoren mit 2 bis 8 Gew.% Vanadium sehr stabil verhalten und reproduzierbare Messwerte produzieren, verhält sich die 14V/SBA-15-Probe hochdynamisch. Dementsprechend sollten die erheblichen Änderungen in den katalytischen Eigenschaften mit den strukturellen Eigenschaften der Probe verknüpft sein. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde ein bedeutender Anteil von nanokristallinem Vanadium(V)-oxid (V_2O_5) in der 14V/SBA-15-Probe nachgewiesen. Eine genaue Quantifizierung mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist jedoch auf Grund unbekannter Ramanstreuquerschnitte der Vanadiumoxid-Strukturen unmöglich. Alle anderen Proben bestehen nur aus einer Mischung von monomeren und polymeren Anteilen in unterschiedlicher Menge. Daher ist nicht der Wechsel des Grads der Polymerisation der Vanadiumoxid-Spezies

für eine Änderung in der Propanaktivierungsenergie verantwortlich, sondern diese wird augenscheinlich durch das Verhältnis von 2D-polymeren Spezies zu 3D-bulkartigen (kristallvolumenartigen) Vanadium(V)-oxid verursacht. Das vielfach diskutierte wichtige Vorhandensein von monomeren Vanadiumoxid-Strukturen für hohe ODH-Leistungen sollte dementsprechend kritisch hinterfragt werden.

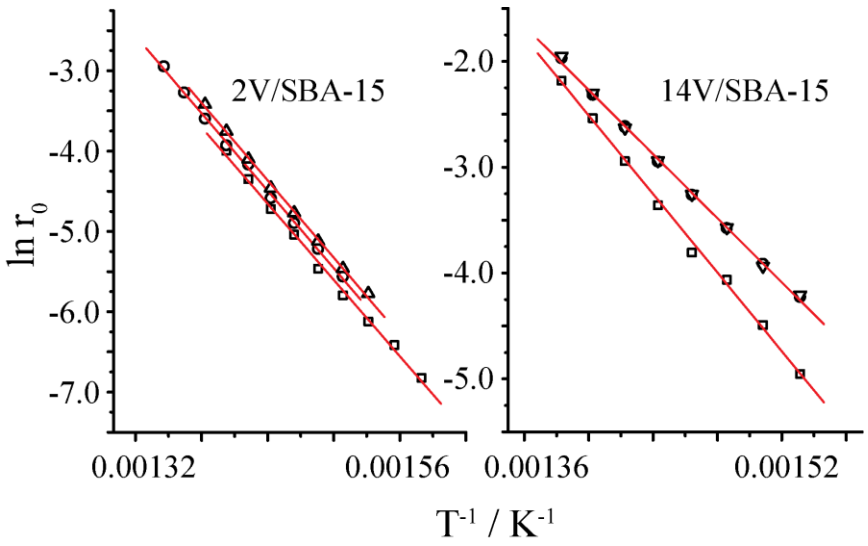


Abbildung 23 zeigt die Arrheniusgraphen für die 2V/SBA-15- und 14V/SBA-15-Probe. Drei unterschiedliche Messungen, d. h. jeweils mit frisch gewechseltem Katalysator, werden gezeigt.

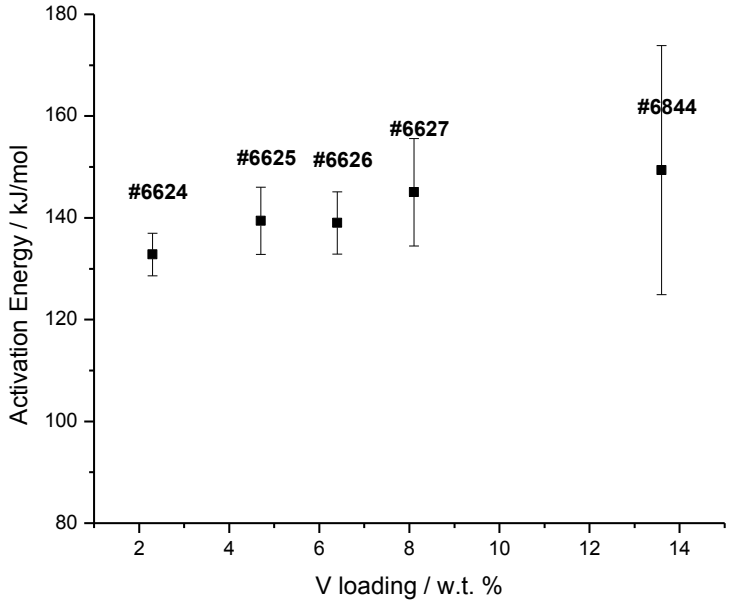


Abbildung 24 zeigt die Aktivierungsenergien von Propan für die unterschiedlichen Proben mit Fehlerbalken an.

Bei Annahme einer Reaktion erster Ordnung [71, 78] beträgt die Reaktionsordnung vom Propanverbrauch fast eins (siehe Tabelle 4). Dieses spiegelt die Teilnahme des Propans in dem ratenbestimmenden Schritt wieder, der mit der Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms in Verbindung gebracht wird [77]. Der viel geringere Wert von 0,3 der Reaktionsordnung für den Sauerstoffverbrauch zeigt klar, dass die Reoxidation des Katalysators schneller ist als die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms. Wie schon in anderen Arbeiten berichtet wurde [71, 79], ist die Reaktionsordnung für Sauerstoff nicht null und die Reoxidation mit Sauerstoff ist nicht instantan. Dieses kann eine Erklärung für die generell bessere Selektivität zu Propen von dispersen Vanadiumoxiden im Vergleich zu dem kristallinen Vanadium(V)-oxid sein. Es ist bekannt, dass langsamere Reoxidation von Vanadiumoxidzentren, beispielsweise durch Benutzung von Lachgas (N_2O) anstatt Sauerstoff, zu höheren Propenselektivitäten führt [76, 80]. Interessanterweise nimmt die Reaktionsordnung des Sauerstoffverbrauchs bei der 14V/SBA-15-Probe deutlich ab, d.h., die Reoxidation des Katalysators erfolgt schneller. Da diese Probe, wie schon beschrieben, auch nanokristallines bulkartiges Vanadium(V)-oxid enthält, könnte auch ein anderer Reoxidationsmechanismus eine Rolle spielen. Möglich wäre bei 3D-Strukturen nämlich auch eine Reoxidation mit aus dem Festkörper kommendem Sauerstoff; dieser Effekt kann selbstverständlich bei dispersen Vanadiumoxiden, die aus V_xO_y-Clustern auf nicht zu reduzierbarem SiO_2 bestehen, nicht auftreten.

Weitere experimentelle Belege für das dynamische Verhalten der Oberflächen-Vanadiumoxide unter Reaktionsverhalten wurden mit in-situ Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (englisch: near-edge x-ray absorption fine structure, kurz NEXAFS oder X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, kurz XANES) erhalten. Diese Experimente und ihre Interpretation wurden in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Michael Hävecker durchgeführt. Im Folgenden wird ein Teil der Ergebnisse dargestellt. Eine ausführliche Darstellung der NEXFAS-Ergebnisse ist in Vorbereitung [81]. Die Vanadium-$L_{3,2}$-Absorptionsspektren, welche dem Übergang von besetzten V-2p- zu unbesetzten V-3d-Orbitalen entsprechen, werden durch Absorptionspeaks in dem Photonenenergiebereich von 512 bis 528 eV beschrieben. Oberhalb 528 eV folgt die Sauerstoff-K-Kante, welche dem Übergang von O 1s zu O 2p entspricht. In Abbildung 25 (links) werden die Absorptionsspektren der

verschiedenen dehydratisierten V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren und ein Referenzspektrum von Vanadium(V)-oxid gezeigt. Die Spektren wurden auf den gleichen Vanadium-Kantensprung („A“) normalisiert und damit auf die gleiche Zahl an Absorbern, d.h., auf den gleichen Vanadiumgehalt normiert. Die spektrale Form der Sauerstoff-K-Kante im Energiebereich zwischen 528 eV und 534 eV wird durch Besonderheiten in der V-O-Bindung bestimmt, während Resonanzen der Photonenenergie oberhalb ungefähr 534 eV hauptsächlich den O-1s-Übergängen der Si-O-Si-Bindungen entsprechen, d.h., dem SBA-15-Träger. In [59, 60] werden diese Effekte genauer beschrieben. Das wechselnde Intensitätsverhältnis des Vanadium-Absorptionskantenhubs „A“ relativ zum Gesamtkantenhub "B" oberhalb der Sauerstoffabsorption spiegelt die verschiedene Vanadiumbeladung der Katalysatoren wieder.

Eine detaillierte Datenauswertung des Energiebereiches der O K-NEXAFS, welche als Fingerabdruck („fingerprint“) für V-O-Bindungen (528-534 eV) dient, zeigt eine ähnliche spektrale O-K-NEXAFS einerseits für die Proben mit 12 Gew.% und 14 Gew.% Vanadiumbeladung und andererseits für die Proben mit 8 Gew.% und geringerer Vanadiumbeladung. Details der O-K-NEXAFS in diesem Photonenenergiebereich der 8V/SBA-15- und 12V/SBA-15-Probe werden in Abbildung 25 (rechts) mit einem Referenzspektrum von Vanadium(V)-oxid verglichen. Wie in einer zurückliegenden Arbeit mit dem Vergleich von theoretisch über ab initio DFT berechneten Spektren geschlussfolgert wurde [59], zeigt die Form der O-K-NEXAFS der dehydratisierten Katalysatoren in Abbildung 25 bei den Proben bis 8 Gew.% Vanadium Anzeichen auf das Vorliegen von sowohl monomeren Vanadiumoxid-Spezies als auch polymeren Vanadiumoxid-Spezies. Die Sauerstoff-K-Kantenspektren der 12V/SBA-15-Probe und der 14V/SBA-15-Probe zeigen eine stärker betonte Schulter bei 529,5 eV und um 531,6 eV als die geringer beladenen Proben. Offensichtlich gleichen diese Teile der Spektren den typischen Eigenschaften des Vanadium(V)-oxids, trotzdem unterscheidet sich die allgemeine spektrale Form noch vom Festkörper-Vanadium(V)-oxid-Spektrum. Somit ist die geometrische Anordnung der Vanadiumoxid-Spezies in den hoch beladenen Katalysatoren nicht die gleiche wie im Vanadium(V)-oxid, aber es treten bestimmte Merkmale der V-O-Bindungen im Festkörper-Vanadium(V)-oxid auf. Dieses steht in Übereinstimmung mit den anderen Charakterisierungsmethoden, wie Raman- und UV/Vis-Spektroskopie. Basierend auf diesen Beobachtungen scheint es angemessen zu sein,

den Vanadiumoxid-Spezies ab Beladungen von 12 Gew.% Vanadium einige dreidimensionale Eigenschaften zuzuordnen, während bei Beladungen von bis zu 8 Gew.% diese dreidimensionalen Anteile fehlen, obwohl auch V-O-V-Bindungen als zweidimensionale polymere Vanadiumoxid-Strukturen auftreten.

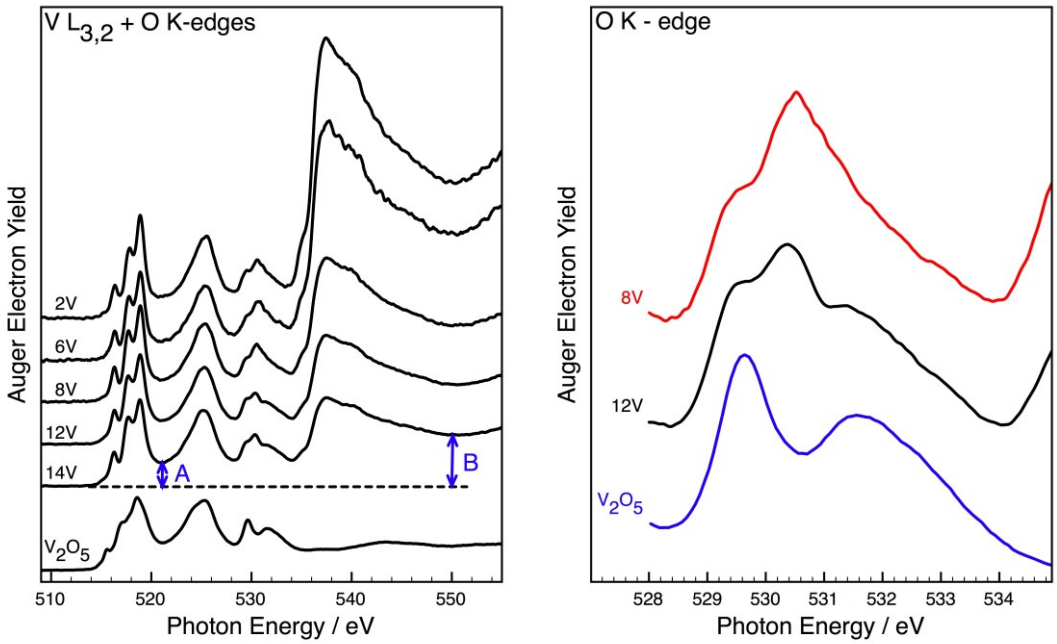


Abbildung 25 (links) zeigt die V $L_{3,2}$- und O K-NEXAFS-Spektren der dehydratisierten V_yO_x/SBA-15-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen [81]. Die Spektren wurden in 50 Pa Sauerstoff und 673 K gemessen. Ein Spektrum von Vanadium(V)-oxid ist als Referenz gezeigt. Die Position zur Bestimmung des Vanadium-Kantensprungs („A“) und des Gesamt-Kantensprung („B“) sind mit Pfeilen markiert (siehe Text für die Details). Die Abbildung 25 (rechts) zeigt die Details der O K-NEXAFS-Spektren der dehydratisierten 12V/SBA-15- und 8V/SBA-15-Probe mit einem Referenz-Spektrum von Vanadium(V)-oxid [81]. Alle Spektren wurden für die Darstellung versetzt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine etablierte Methode unter den Elektronenspektroskopiearten, um die Elementhäufigkeit und die Dispersion von Metallpartikeln zu bestimmen. An isolierenden Trägermaterialien (z.B. Silica) mit geringer Metalloxidbeladung leiden XPS-Messungen, besonders beim Verwenden von hoch brillianter monochromatischer Röntgenstrahlung wie Synchrotronstrahlung, oft an einer Aufladung des Materials während des Messprozesses. Dadurch wird verhindert, dass XPS-Spektren mit hoher Qualität aufgenommen werden können. So konnte nur der 14V/SBA-15-Katalysator bei 500 und 550 °C mit in-situ-XPS untersucht werden (siehe Abbildung 27). Im aktiven Zustand bei 823 K liegt das Vanadium in diesem

Katalysator im wesentlichen in der höchsten Oxidationszahl (+5) vor, während bei niedrigeren Temperaturen (wie 773 K), bei denen der Katalysator im in-situ Experiment noch keine nennenswerten Mengen an Propen produziert, auch vierwertiges Vanadium gefunden wird. Um die Entwicklung der Vanadiumoxid-Spezies unter verschiedenen Reaktionsbedingungen auch an den gering beladenen Proben zu untersuchen, wurden die NEXAFS-Spektren quantitativ ausgewertet. Der plötzliche stufenartige Anstieg der Röntgenabsorptionsintensität („Kantensprung“) ist proportional zu der Anzahl der absorbierenden Atome und daher ein Maß für die Elementhäufigkeit, wie zuvor bereits ausgeführt. Der Anstieg der Absorptionsintensität von Übergängen in das Kontinuum ist typischerweise im weichen Röntgenenergiebereich von den resonanzartig verstärkten gebunden-gebundenen Übergängen überlagert. Daher ist es normalerweise nicht möglich, absolute Häufigkeiten zu berechnen, dennoch können relative Änderungen ausgewertet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Intensität bei ungefähr 522 eV (bezeichnet als „A“ in Abbildung 25) nach Abzug der Intensität der Vorkante als Maß für den Vanadiumgehalt benutzt. Siliciumdioxid zeigt keine Absorptionseigenschaften in diesem Energiebereich [59]. Die Intensität bei ungefähr 548 eV („B“ in Abbildung 25) ist der gesamte Kantensprung, d.h., Vanadium und Sauerstoffabsorber. Da der überwiegende Anteil des Sauerstoffs an Silicium gebunden ist, ist dieses in der Tat ein gutes Maß für die V+Si-Menge. Die Entwicklung des Vanadiums relativ zum gesamten Kantensprung, d.h., das A/B-Verhältnis, bei verschiedenen Temperaturen und bei Wechsel der Gasphasenzusammensetzung wird in Abbildung 26 für die Katalysatoren mit 6, 8 und 14 Gew.% gezeigt. Die Proben wurden in Sauerstoff dehydratisiert und in einer Mischung aus Propan und Sauerstoff (2:1) unterhalb und bei der Temperatur, bei der die Katalysatoren Propen produzieren, gemessen. Der Propanumsatz von ungefähr 0,2 % und eine Selektivität zu Propen von 56% wurden am Auslassventil der in-situ-XAS-Messzelle durch Gaschromatographie gemessen. Das nur bei hohen Temperaturen (500°C) über XPS bestimmbare V-zu-(V+Si)-Mengenverhältnis der 14V/SBA-15-Probe wird in Abbildung 26 (offene blaue Kreise) gezeigt. Das über XAS gefundene Elementverhältnis wird dem über XPS bestimmten Verhältnis bei 500°C und Edukt-Gasfluss gleichgesetzt und damit werden die XAS-Messungen insgesamt kalibriert. Ein Anstieg des Kantensprungsverhältnisses (volle blaue Kreise), welches einem Anstieg des mittels XPS bestimmten V/(V+Si)-Verhältnisses

entspricht, deutet einen Anstieg in der Dispersion an. In Anbetracht des Anstieges des Intensitätsverhältnisses der geringer beladenen Katalysatoren (6V/SBA-15 und 8V/SBA-15) beim Dehydratisierungsschritt (298 K zu 673 K in Sauerstoff) scheint sich die Dispersion der Vanadiumoxid-Spezies während dieses Vorgangs zu verbessern. Die Dispersion des Vanadiums scheint unter ODH-Reaktionsbedingungen bei 773 K für die 6V/SBA-15-Probe gleich zu bleiben, während bei der 8V/SBA-15-Probe erst ein leichter Anstieg und dann bei weiterem Erhitzen auf 823 K ein Abfall zu beobachten ist. Der am stärksten ausgeprägte Effekt im Kantensprungsverhältnis tritt bei der hoch beladenen 14V/SBA-15-Probe auf. Während der ODH-Reaktionsbedingungen ergab sich bei dieser Probe ein starker Abfall im Intensitätsverhältnis. Offenbar sind dann einige Vanadiumoxid-Spezies nicht weiter als Absorber für die Röntgenstrahlung zugänglich.

Obwohl die Sublimation von Vanadiumoxiden bei niedrigem Druck (~ 0,5 mbar) und hohen Reaktionstemperaturen nicht ganz ausgeschlossen werden kann, scheint das Ausbreiten der Vanadiumoxide eine wahrscheinlichere Erklärung für das beobachtete Verhalten zu sein.

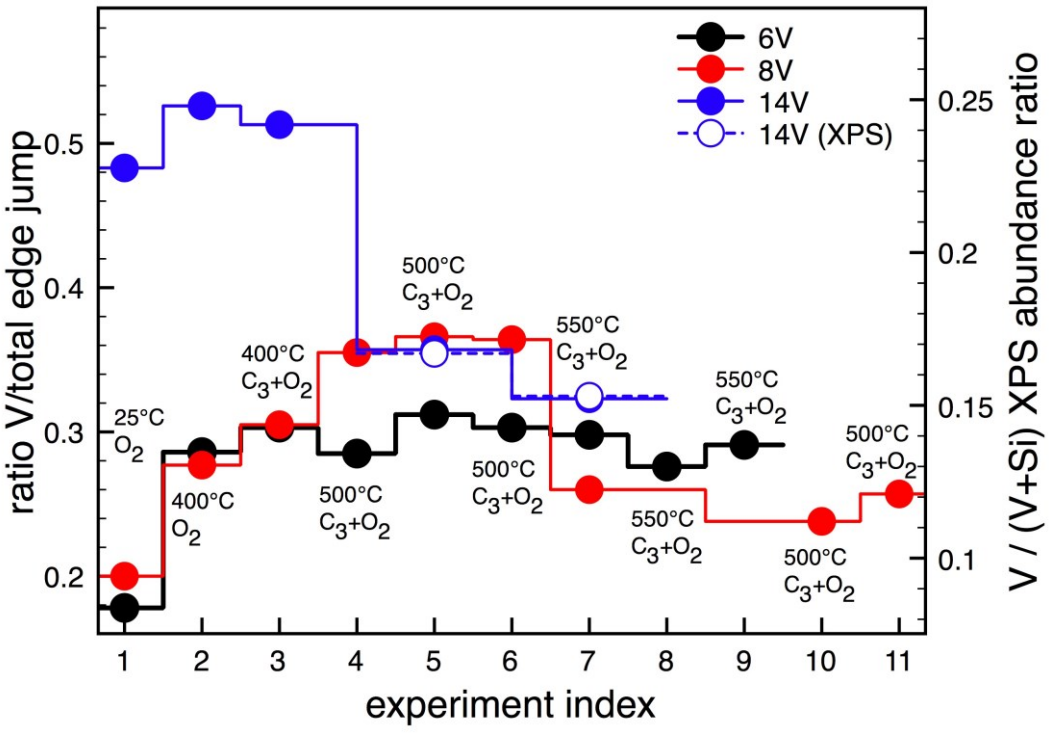


Abbildung 26 zeigt die Entwicklung des Vanadium-Kantensprung/Gesamt-Kantensprung-Verhältnisses an [81]. Es entspricht dem Intensitätsverhältnis A/B (siehe Abbildung 25 (links)) der drei verschiedenen Beladungen bei den jeweiligen beschrifteten Reaktionsbedingungen. Das

über XPS bestimmte V/(V+Si)-Atommengenverhältnis für die 14V/SBA-15-Probe wird ebenfalls gezeigt und stimmt mit dem über NEXAFS bestimmten Verhältnis überein.

Obwohl es keine eindeutigen Belege von dreidimensionalen (festkörperartigen) Vanadiumoxiden durch UV/Vis-Spektroskopie in dem dehydratisierten 14V/SBA-15-Kataylsator gibt, erlauben die Raman-Ergebnisse (siehe Abbildung 21) Rückschlüsse auf Spuren von dreidimensionalen (festkörperartigen) Vanadiumoxiden. Diese Spuren von festkörperartigen nanopartikelartigen Vanadiumoxiden wandeln sich augenscheinlich in zweidimensionale Vanadiumoxid-Spezies unter Reaktionsbedingungen um (siehe Abbildung 27), was mit den Ergebnissen der katalytischen Messung übereinstimmt (siehe Abbildung 23). Interessanterweise scheint die aktive Vanadiummenge unter ODH-Reaktionsbedingungen ähnlich für alle drei Katalysatoren und unabhängig von der formalen Vanadiumbeladung bei der Synthese zu sein. Das hier gezeigte Experiment kann als gutes Beispiel für das Offenlegen von Struktur-Reaktions-Eigenschafts-Beziehungen im Bereich der heterogenen Katalyse mit Hilfe von Oberflächenanalysemethoden unter Reaktionsbedingungen des Katalysators angesehen werden.

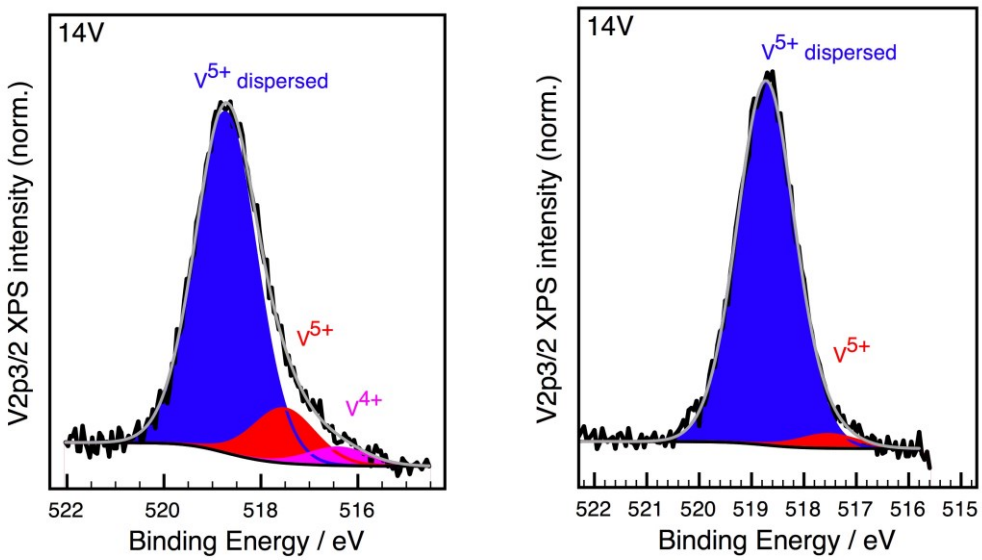


Abbildung 27 zeigt die V-2p$_{3/2}$-XPS-Spektren der 14V/SBA-15-Probe (#6844) unter ODH-Reaktionsbedingungen (C_3H_8+O_2, 2:1) bei 773 K (links) und 823 K (rechts) [81]. Die Dekonvolution der Peaks erfolgte in die folgenden drei Spezies: V^{5+} „dispers“ (blau), V^{5+} (rot) und V^{4+} (magenta)

Tabelle 5 zeigt die über XPS bestimmte Häufigkeit der verschiedenen Vanadiumoxid-Spezies.

Katalysator & Bedingung	Spezies	Häufigkeit (%)
14V, ODH bei 773 K	V^{5+} „dispers“	78
	V^{5+}	17
	V^{4+}	5
14V, ODH bei 823 K	V^{5+} „dispers““	96
	V^{5+}	4

Die Details der in-situ Sauerstoff-K-NEXAFS-Spektren des 14V/SBA-15-Katalysators zeigen eine bemerkenswerte Strukturänderung der Vanadiumoxid-Spezies unter Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 27, Abbildung 28 und Tabelle 5). Die Intensität der Resonanz bei 529,6 eV (markiert mit einem Pfeil in Abbildung 28) wird deutlich reduziert, wenn der Katalysator unter ODH-Reaktionsbedingungen von 673 K (Spektrum B) auf 773 K (Spektrum C) erhitzt wird. Wie bereits erwähnt, ist dies ein Anzeichen für den Verlust des dreidimensionalen Charakters der Oberflächenvanadiumoxid-Spezies, d.h., das Ausbreiten von restlichen Vanadiumoxid-Spezies auf die Katalysatorenoberfläche. Die unter ODH-Reaktionsbedingungen erhaltenen Sauerstoff-K-NEXAFS-Spektren (Spektrum C und Spektrum D in Abbildung 28) ähneln den Spektren der geringer beladenen Katalysatoren (8 Gew.% Vanadium und weniger) (siehe Abbildung 25). Daher kann geschlussfolgert werden, dass diese Katalysatoren unter ODH-Reaktionsbedingungen gleichartige Strukturen besitzen. Das beobachtete dynamische Verhalten der Struktur der 14V/SBA-15-Probe steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der kinetischen Messungen im Festbettreaktor unter Normaldruck, wobei auch ein stark wechselhaftes Verhalten der Probe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auftrat (Abbildung 23). Die NEXAFS-Ergebnisse bieten eine vernünftige Erklärung für das Einpegeln der Aktivierungsenergien der verschieden beladenen Vanadiumoxid-Katalysatoren.

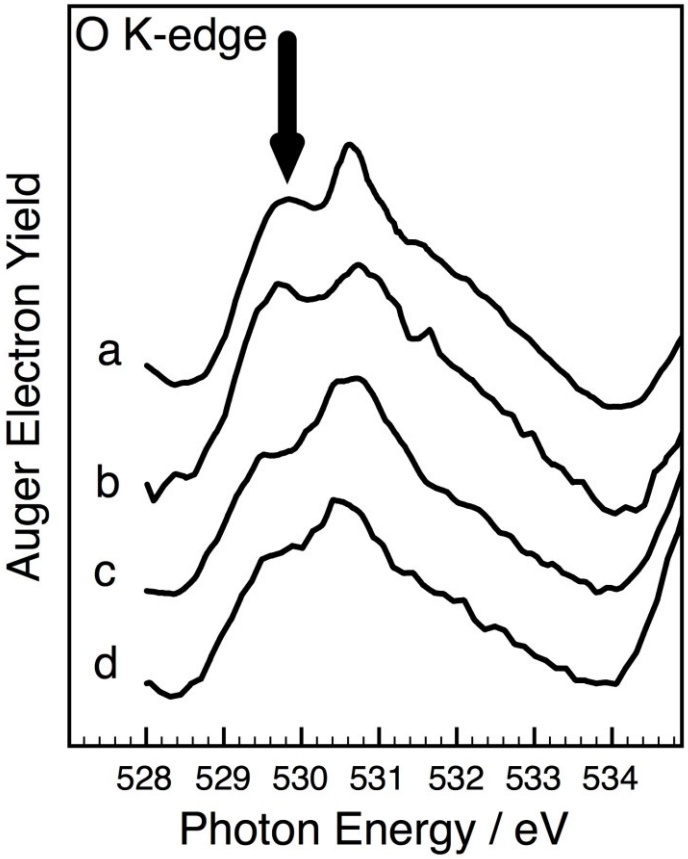


Abbildung 28 zeigt die Entwicklung der NEXAFS-Spektren des 14V/SBA-15-Katalysators im Bereich der Sauerstoff-K-Kante in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen [81]. Bei O_2 und 673 K (a), C_3H_8+O_2 (2:1) und 673 K (b), C_3H_8+O_2 (2:1) und 773 K (c), C_3H_8+O_2 (2:1) und 823 K (d).

3.2.4 Schlussfolgerungen

Mit einem automatisierten Laborreaktor kann das mesoporöse Silica SBA-15 kontrolliert und reproduzierbar im Multigramm-Maßstab dargestellt werden. Dadurch wird es ermöglicht, das SBA-15 als Träger für eine Reihe von Vanadiumoxid-Katalysatoren mit Vanadiumoberflächendichten von 0,6 bis 13,6 V-Atomen/nm^2 zu benutzen. Eine umfassende spektroskopische Untersuchung zeigt, dass alle Proben bis zu einer Beladung von 3,1 V-Atomen/nm^2 im dehydratisierten Zustand eine ähnliche Struktur aufweisen, die aus einer Mischung von monomeren und polymeren tetraedrischen V_yO_x-Spezies bestehen. Das Mengenverhältnis und die Größe der Spezies hängen von der gesamten Vanadiumoxidbeladung ab. Die Probe mit 13,6 Vanadiumatomen/nm^2 enthält nicht nur tetraedrische V_yO_x-Strukturen, sondern auch einen erheblichen Anteil von dreidimensionalem und bulkartigem (kristallvolumenartigem) Vanadium(V)-oxid. Die strukturellen Ähnlichkeiten der geringer beladenen Proben zeigen sich auch in ihren katalytischen Eigenschaften bei der ODH von Propan. Die gemessenen Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen von Sauerstoff- und Propanaktivierung unterscheiden sich nicht nennenswert. Der augenscheinliche Wechsel im Grad der Oligomerisierung zwischen zwei Vanadiumatomen/nm^2, bei dem monomere Vanadiumoxidstrukturen vorherrschen und drei Vanadiumatomen/nm^2, bei dem überwiegend oligomere Vanadiumoxid-Spezies vorliegen, zeigt sich nicht in qualitativen Änderungen in der Reaktivität der unterschiedlichen Katalysatoren. Die Aktivierungsenergie von Propan ändert sich bei der 14V/SBA-15-Probe in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen. Der wahrscheinliche Grund dafür wird in den strukturellen Änderungen während der Reaktionszeit unter Eduktgasfluss und der damit verbundenen Änderung der Anteile von bulkartigen (kristallvolumenartigen) und zweidimensionalen hochdispersen Vanadiumoxidstrukturen zu suchen sein. Entscheidend für den Hauptteil der Propanaktivierung scheinen somit die polymeren Vanadiumoxid-Spezies zu sein und nicht, wie teils angenommen, die monomeren Vanadiumoxide.

3.3 Disperse Vandiumoxid-Titanoxid-Oberflächenstrukturen auf SBA-15

In dem vorliegenden Kapitel wurde der Effekt der Anzahl der Ti-O-Liganden auf die Reaktivität der Vanadiumoxid-Spezies bei selektiver oxidativer Propandehydrierung untersucht. Für die dispersen Vanadium- und Titanoxide wurde ein mesoporöses Silica (SBA-15) als Trägermaterial benutzt. SBA-15 wurde wegen seiner herausragenden Eigenschaften verwendet, insbesondere wegen der hohen spezifischen Oberfläche und großen Dichte an Silanolgruppen (Si-OH). Eine Probenmatrix von gemischten $(VO_x)_n$-$(TiO_x)_n$/SBA-15-Katalysatoren wurde durch chemisches Anheften (engl. „grafting“) von Metallalkoxiden an die Silanolgruppen des Trägers hergestellt (siehe Abbildung 30). Die Matrix bildete die Grundlage, um die Effekte der Vanadium- und Titanoxide auf dem SBA-15 genauestens in Abhängigkeit der Metallbeladungen zu untersuchen, wobei strikt auf das Nichtauftreten von kristallinen Metalloxiden geachtet wurde und nur disperse Metalloxidproben analysiert wurden. Um die Probenmatrix zu erhalten, wurden die Metalloxidbeladungen schrittweise zu Submonolagen-, Monolagen- und Multilagenkatalysatoren mit verschiedenen V/Ti-Verhältnissen (siehe Abbildung 29) eingestellt. Kombinierte spektroskopische Untersuchungen wurden angewendet, um die Topologie der Vandiumoxid-Titanoxid-Oberflächenstrukturen sowie die molekulare Struktur der Vanadiumcluster aufzuklären und ihren Einfluss auf die Ligandeneffekte der oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen zu überprüfen. Die meisten Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [82] bereits publiziert.

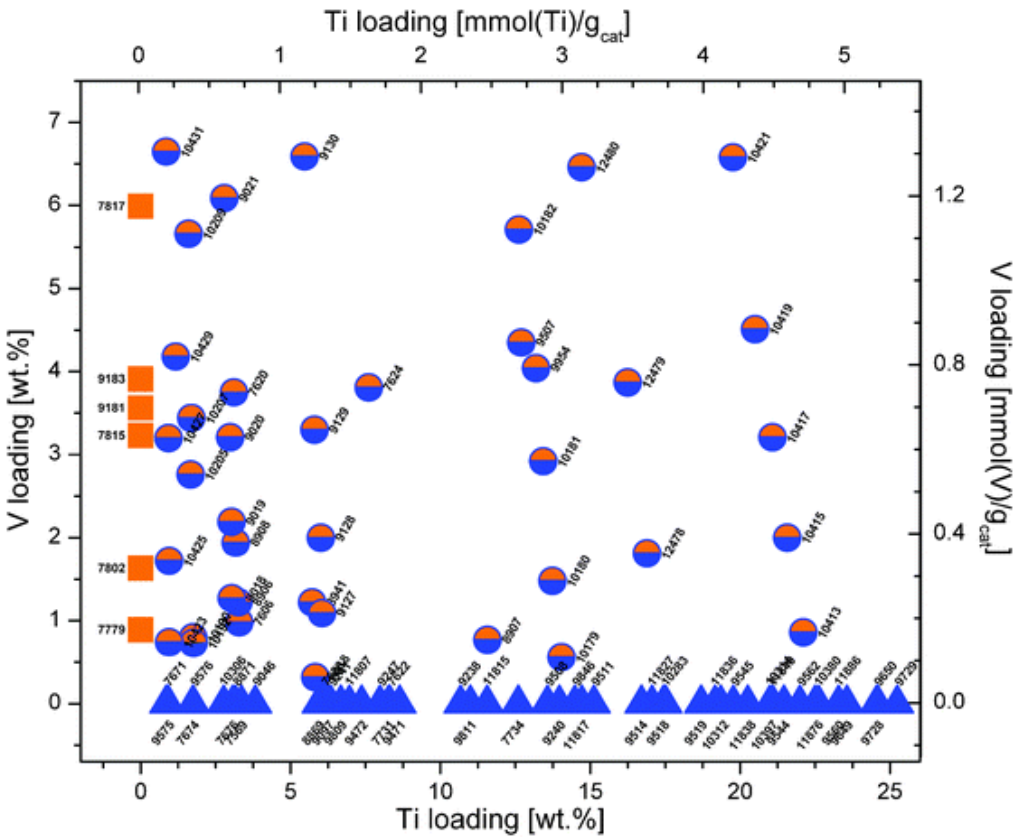
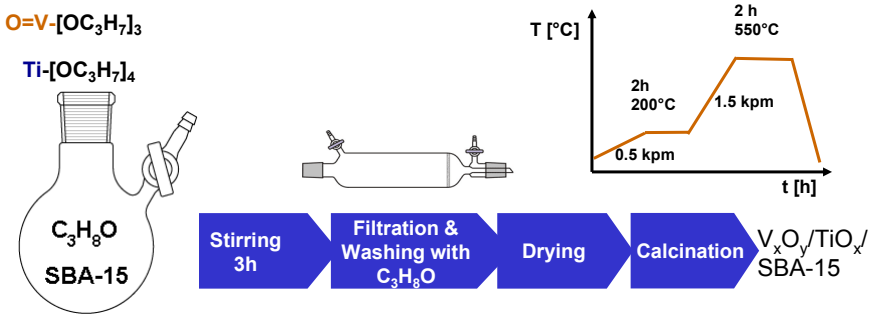


Abbildung 29 zeigt die Matrix aller synthetisierten Proben mit ihren jeweiligen Titanoxid- und Vanadiumoxidbeladungen in Metall-Gew.% und in mmol (Metall) pro Gramm Katalysator. Die Zahlen geben die jeweiligen Probenummern an.



$$Ti\text{-}[OC_3H_7]_4 + n\ Si\text{-}OH \xrightarrow{-\ n\ HOC_3H_7} (Si\text{-}O)_n\text{-}Ti\text{-}[OC_3H_7]_{4-n}$$

$$O{=}V\text{-}[OC_3H_7]_3 + n\ Si\text{-}OH \xrightarrow{-\ n\ HOC_3H_7} (Si\text{-}O)_n\text{-}(O{=}V)\text{-}[OC_3H_7]_{3-n}$$

$$O{=}V\text{-}[OC_3H_7]_3 + n\ Ti/Si\text{-}OH \xrightarrow{-\ n\ HOC_3H_7} (Ti/Si\text{-}O)_n\text{-}(O{=}V)\text{-}[OC_3H_7]_{3-n}$$

Abbildung 30 zeigt die Syntheseschritte schematisch und die Reaktionsgleichungen des Anheftens.

Tabelle 6 zeigt eine Zusammenfassung aller dargestellten Proben und ihrer Eigenschaften.

Nr.	Probenname	V [Gew.%]	V [mmol/g_{kat}]	Ti [Gew.%]	Ti [mmol/g_{kat}]	Gesamt [Gew.%]	Gesamt [mmol/g_{kat}]	SBA-15 / Ti/SBA-15 Mutter	Poren-durch-messer [nm]	S(BET) [m^2/g]	Mikroporen-oberfläche [m^2/g]	SAXRD a_0 [nm]	Wand-dicke [nm]	Metalloxid-schichtdicke [nm]
7495	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	978.0	427.0	11.22	3.91	0.00
7569	3Ti/SBA-15	0.00	0.00	3.36	0.70	3.36	0.70	7495	7.03	823.0	316.0	10.97	3.94	0.01
7622	8Ti/SBA-15	0.00	0.00	8.31	1.74	8.31	1.74	7495	6.79	806.0	292.0	10.96	4.17	0.13
7606	1V/3Ti/SBA-15	0.98	0.19	3.29	0.69	4.27	0.88	7495/ 7569	7.03	757.0	293.0	10.96	3.93	0.01
7620	4V/3Ti/SBA-15	3.75	0.74	3.11	0.65	6.86	1.39	7495/ 7569	7.03	623.0	192.0	10.94	3.91	0.00
7624	4V/8Ti/SBA-15	3.81	0.75	7.61	1.59	11.42	2.34	7495/ 7622	6.79	317.0	79.0	10.84	4.05	0.07
7514	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	886.0	350.0	10.80	3.49	0.00
7724	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	987.0	381.0	10.90	3.59	0.00
7751	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	701.0	210.0	11.00	3.69	0.00
7671	1Ti/SBA-15	0.00	0.00	0.90	0.19	0.90	0.19	7514	6.79	841.0	332.0	10.83	4.04	0.27
7674	2Ti/SBA-15	0.00	0.00	1.82	0.38	1.82	0.38	7514	7.03	750.0	303.0	10.82	3.79	0.15
7676	3Ti/SBA-15	0.00	0.00	3.35	0.70	3.35	0.70	7514	7.03	815.0	317.0	10.84	3.81	0.16
7688	7Ti/SBA-15	0.00	0.00	6.81	1.42	6.81	1.42	7514	7.03	652.0	212.0	10.84	3.81	0.16
7731	9Ti/SBA-15	0.00	0.00	9.20	1.92	9.20	1.92	7724	6.79	755.0	263.0	10.91	4.12	0.26
7734	14Ti/SBA-15	0.00	0.00	14.08	2.94	14.08	2.94	7724	2 peaks	651.0	186.0	10.86	n/a	n/a
7779	1V/SBA-15	0.99	0.20	0.00	0.00	0.99	0.20	7724	7.03	939.0	345.0	10.97	3.94	0.17
7802	2V/SBA-15	1.77	0.35	0.00	0.00	1.77	0.35	7724	7.03	926.0	335.0	10.92	3.89	0.15
7815	3.5V/SBA-15	3.45	0.68	0.00	0.00	3.45	0.68	7751	7.31	807.0	212.0	10.89	3.58	0.00
7817	6.5V/SBA-15	6.34	1.24	0.00	0.00	6.34	1.24	7751	7.31	679.0	129.0	10.89	3.58	0.00
7827	9V/SBA-15	9.15	1.80	0.00	0.00	9.15	1.80	7751	7.03	529.0	80.0	10.89	3.85	0.08
9093	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	821.2	257.5	10.84	3.53	0.00
9181	4V/SBA-15	3.56	0.70	0.00	0.00	3.56	0.70	9093	7.31	773.5	191.0	10.91	3.60	0.04
9183	4V/SBA-15	3.91	0.77	0.00	0.00	3.91	0.77	9093	7.31	748.6	182.1	10.94	3.63	0.01
9575	1Ti/SBA-15	0.00	0.00	0.92	0.19	0.92	0.19	9093	7.31	921.2	293.9	10.90	3.59	0.03
10429	4V/1Ti/SBA-15	4.18	0.82	1.17	0.24	5.35	1.06	9093/ 9575	7.31	680.4	163.6	10.90	3.59	0.00
8759	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	6.79	812.3	347.8	10.60	3.81	0.00
9576	2Ti/SBA-15	0.00	0.00	1.74	0.36	1.74	0.36	8759	6.79	752.2	315.5	10.59	3.80	0.00
10190	1V/2Ti/SBA-15	0.80	0.16	1.75	0.37	2.55	0.52	8759/ 9576	6.79	704.1	280.7	10.63	3.84	0.02
10205	3V/2Ti/SBA-15	2.76	0.54	1.67	0.35	4.43	0.89	8759/ 9576	6.79	664.7	245.6	10.56	3.77	0.00
10207	4V/2Ti/SBA-15	3.44	0.68	1.69	0.35	5.13	1.03	8759/ 9576	6.79	600.7	195.8	10.56	3.77	0.00
10209	6V/2Ti/SBA-15	5.66	1.11	1.60	0.33	7.26	1.45	8759/ 9576	6.79	542.6	160.1	10.53	3.74	0.00
8814	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.31	881.8	332.0	10.93	3.62	0.00
8871	3Ti/SBA-15	0.00	0.00	3.17	0.66	3.17	0.66	8814	7.03	814.0	305.6	10.88	3.85	0.11
9018	1V/3Ti/SBA-15	1.27	0.25	3.04	0.64	4.31	0.88	8814/ 8871	7.03	725.6	251.8	10.88	3.85	0.11

9019	2V/3Ti/SBA-15	2.19	0.43	3.03	0.63	5.22	1.06	8814/ 8871	7.03	707.6	240.7	10.87	3.84	0.11
9020	3V/3Ti/SBA-15	3.21	0.63	2.99	0.62	6.20	1.25	8814/ 8871	7.03	656.8	202.9	10.85	3.82	0.10
9021	6V/3Ti/SBA-15	6.09	1.20	2.79	0.58	8.88	1.78	8814/ 8871	7.03	498.1	113.1	10.74	3.71	0.04
8886	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.03	849.1	305.2	10.47	3.44	0.00
9238	11Ti/SBA-15	0.00	0.00	10.97	2.29	10.97	2.29	8886	6.56	596.1	177.7	10.44	3.88	0.22
9240	14Ti/SBA-15	0.00	0.00	13.97	2.92	13.97	2.92	8886	6.56	527.6	148.4	10.33	3.77	0.17
9507	4V/13Ti/SBA-15	4.35	0.85	12.70	2.65	17.05	3.51	8886/ 9240	6.32	395.4	46.2	10.32	4.00	0.28
9514	17Ti/SBA-15	0.00	0.00	16.71	3.49	16.71	3.49	8886	6.56	439.4	104.0	10.29	3.73	0.15
12478	2V/17Ti/SBA-15	1.81	0.36	16.89	3.53	18.70	3.88	9514	6.08	372.5	98.2	10.15	4.07	0.09
12479	4V/17Ti/SBA-15	3.87	0.76	16.25	3.40	20.12	4.15	9514	5.88	345.1	62.3	10.14	4.26	0.19
12480	6V/17Ti/SBA-15	6.46	1.27	14.71	3.07	21.17	4.34	9514	6.32	330.6	96.3	10.22	3.90	0.01
9179	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	6.56	757.9	307.7	10.30	3.74	0.00
9809	7Ti/SBA-15	0.00	0.00	6.68	1.40	6.68	1.40	9179	6.56	648.2	233.6	10.23	3.67	0.00
9811	11Ti/SBA-15	0.00	0.00	11.00	2.30	11.00	2.30	9179	6.32	574.3	183.4	10.20	3.88	0.10
10283	17Ti/SBA-15	0.00	0.00	17.51	3.66	17.51	3.66	9179	5.88	442.7	66.7	10.20	4.32	0.29
10312	19Ti/SBA-15	0.00	0.00	19.35	4.04	19.35	4.04	9179	5.88	404.0	19.2	10.17	4.29	0.27
10314	21Ti/SBA-15	0.00	0.00	20.99	4.39	20.99	4.39	9179	5.88	372.5	0.4	10.14	4.26	0.29
9846	14Ti/SBA-15	0.00	0.00	14.48	3.03	14.48	3.03	9179	6.08	503.9	143.5	10.23	4.15	0.23
10179	1V/14Ti/SBA-15	0.56	0.11	14.04	2.93	14.60	3.04	9179/ 9846	6.08	493.7	129.4	10.21	4.13	0.22
10180	2V/14Ti/SBA-15	1.48	0.29	13.74	2.87	15.22	3.16	9179/ 9846	6.08	466.3	106.9	10.21	4.13	0.22
10181	3V/14Ti/SBA-15	2.92	0.57	13.43	2.81	16.35	3.38	9179/ 9846	6.08	435.4	84.9	10.23	4.15	0.23
9954	4V/14Ti/SBA-15	4.04	0.79	13.19	2.76	17.23	3.55	9179/ 9846	5.88	427.7	76.1	10.23	4.35	0.23
10182	6V/14Ti/SBA-15	5.71	1.12	12.62	2.64	18.33	3.76	9179/ 9846	5.88	349.7	0.0	10.19	4.31	0.31
10380	23Ti/SBA-15	0.00	0.00	22.62	4.73	22.62	4.73	9179	5.68	358.4	0.0	10.05	4.37	0.34
10413	1V/23Ti/SBA-15	0.86	0.17	22.11	4.62	22.97	4.79	9179/ 10380	5.48	305.9	21.7	10.03	4.55	0.40
10415	2V/23Ti/SBA-15	2.00	0.39	21.57	4.51	23.57	4.90	9179/ 10380	5.48	293.0	17.2	10.02	4.54	0.43
10417	3V/23Ti/SBA-15	3.21	0.63	21.08	4.40	24.29	5.03	9179/ 10380	5.29	300.9	8.5	10.06	4.78	0.45
10419	4V/23Ti/SBA-15	4.51	0.89	20.50	4.28	25.01	5.17	9179/ 10380	5.29	270.7	0.0	10.03	4.75	0.21
10421	7V/23Ti/SBA-15	6.58	1.29	19.76	4.13	26.34	5.42	9179/ 10380	5.29	221.7	0.0	error	n/a	n/a
11780	SBA-15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	X	7.06	817.7	314.4	10.97	3.91	0.00
11807	7Ti/SBA-15	0.00	0.00	6.96	1.45	6.96	1.45	11780	7.04	580.8	177.0	10.73	3.69	0.00
11815	12Ti/SBA-15	0.00	0.00	11.56	2.42	11.56	2.42	11780	6.72	441.2	82.3	10.57	3.85	0.00
11817	15Ti/SBA-15	0.00	0.00	14.72	3.08	14.72	3.08	11780	6.59	394.8	67.8	10.52	3.93	0.01
11827	17Ti/SBA-15	0.00	0.00	17.06	3.56	17.06	3.56	11780	6.49	364.7	54.2	10.47	3.98	0.03
11836	19Ti/SBA-15	0.00	0.00	19.16	4.00	0.00	4.00	11780	6.38	307.9	45.6	10.44	4.06	0.07
11838	20Ti/SBA-15	0.00	0.00	20.25	4.23	20.25	4.23	11780	6.37	302.8	48.9	10.43	4.06	0.07
11840	21Ti/SBA-15	0.00	0.00	21.09	4.41	21.09	4.41	11780	6.18	288.9	31.4	10.39	4.21	0.15
11876	22.5Ti/SBA-15	0.00	0.00	22.50	4.70	22.50	4.70	11780	6.07	280.4	11.9	10.36	4.29	0.19
11886	23Ti/SBA-15	0.00	0.00	23.28	4.86	23.28	4.86	11780	5.96	266.8	15.8	10.36	4.40	0.24

3.3.1 Anheften (Grafting) von Titan- und Vanadiumoxiden an SBA-15

Die Einlagerung der Titan- und Vanadiumoxide in die Poren des SBA-15 erfolgt durch chemisches Anheften (engl. grafting). Die Alkoxidprecursoren der Metalloxide bilden mit den Oberflächen-Silanolgruppen Si-O-(Ti/V)-Bindungen aus (siehe Abbildung 30). Die Koordination der Alkoxide wird durch die Abnahme der Streckschwingungen (υ(OH)) der Silicium-Hydroxylgruppen (= Silanolgruppen) gezeigt. Mit höherer Metalloxidbeladung nimmt die Silanolbande immer stärker ab, wie mit Hilfe von Infrarotspektroskopie gezeigt werden kann (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32). Wegen des großen dynamischen Dipolmoments der Hydroxylstreckschwingung und den damit verbundenen starken Infrarotabsorptionsbanden kann die IR-Spektroskopie dazu benutzt werden, die Interaktionen zwischen Träger und verankerten Oberflächenmetalloxid-Spezies zerstörungsfrei zu untersuchen. In Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen zeigen die IR-Spektren für beide Probenserien (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32) den allgemeinen Trend der Abnahme der Intensität der Hydroxylstreckschwingungsbande im Bereich υ(OH) = 3400–3800 cm^{-1} bei Erhöhung der Metalloxidbeladung [83-88].

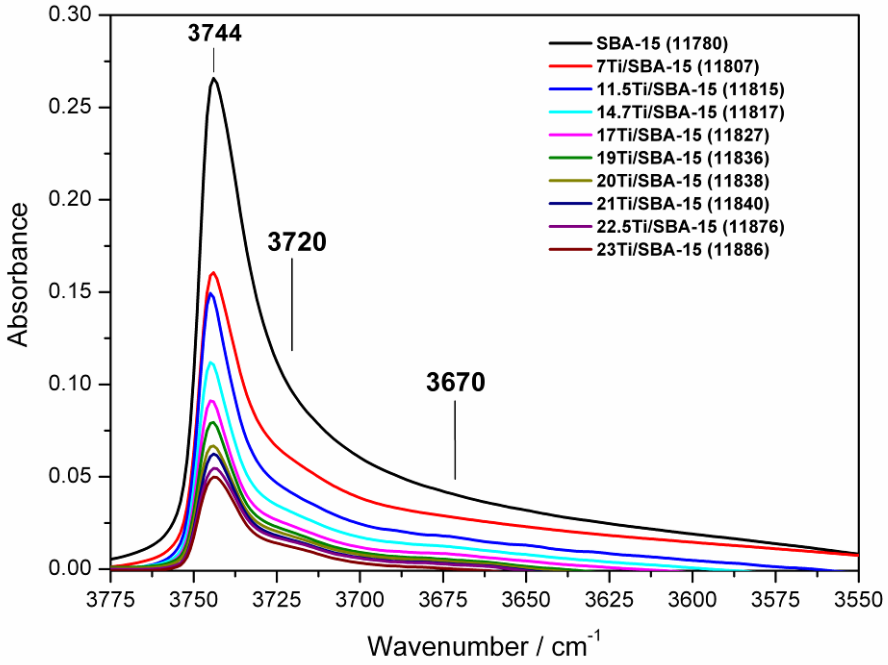


Abbildung 31 zeigt die FTIR-Spektren von ausgewählten Ti/SBA-15-Katalysatoren nach einer einstündigen Dehydratisierung in 200 mbar O_2 bei 723 K. Die Spektren wurden auf die Flächendichte der jeweiligen Probenscheibe (engl. wafer) normalisiert. Die Probenummern sind in der Legende angegeben.

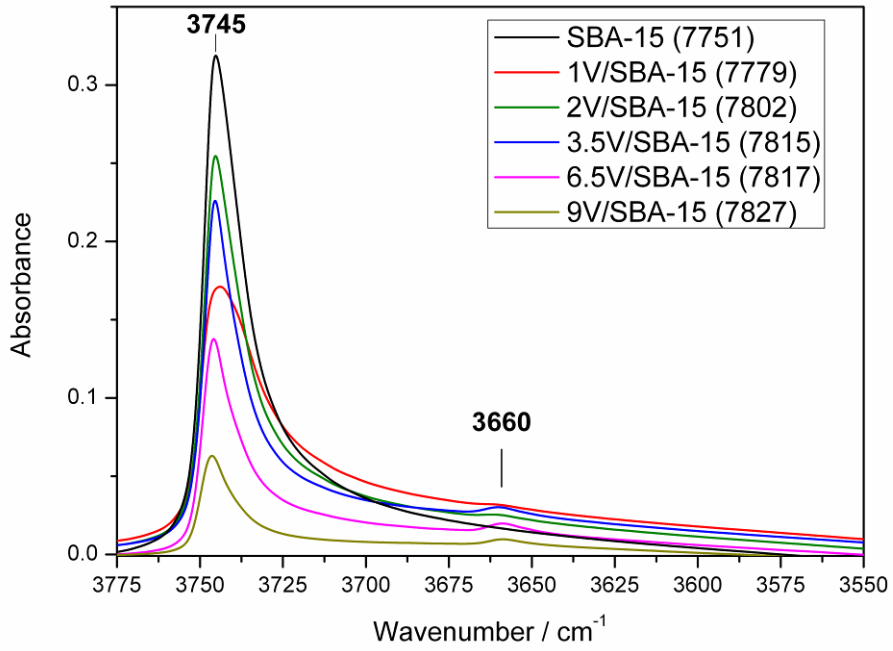


Abbildung 32 zeigt die FTIR-Spektren von ausgewählten V/SBA-15-Katalysatoren nach einer einstündigen Dehydratisierung in 200 mbar O_2 bei 723 K. Die Spektren wurden auf die Flächendichte der jeweiligen Probenscheibe (engl. wafer) normalisiert. Die Probenummern sind in der Legende angegeben.

Alle Spektren besitzen eine Bande mit einem Maximum um 3745 cm^{-1}, welche der O-H-Streckschwingung (υ(OH)) der isolierten Silanolgruppen auf dem mesoporösen SBA-15 zugeordnet werden kann, und die mit jeder weiteren Erhöhung der Metalloxidbeladung breiter und schwächer wird. In reinem SBA-15 ist diese Bande ausreichend breit, um einen Anteil von isolierten und geminalen Silanolgruppen einzuschließen. Die geminalen Silanolgruppen verursachen ein Signal um 3742 cm^{-1} [89]. Die Schulter um 3670 cm^{-1} ist vicinalen und wasserstoffbrückengebundenen OH-Gruppen zugeordnet. Mit Erhöhung der Vanadiumoxidbeladung wird eine zusätzliche Bande bei 3660 cm^{-1} beobachtet, die den Streckschwingungsmoden der Hydroxylliganden des Vanadiumoxids (υ(V-OH)) zugeordnet ist [70, 84, 86]. Bei hohen Titanoxidbeladungen nimmt die Intensität im Bereich zwischen 3725 und 3600 cm^{-1} zu, die von Ti-OH-Spezies verursacht werden [90, 91]. Eine Schulter, die sich um 3720 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Titanoxidbeladung entwickelt hat, ist den isolierten terminalen Ti-OH-Gruppen zuzurechnen. Eine zweite vergesellschaftete Bande mit relativ geringer Intensität um 3670 cm^{-1} wird auf die verbrückten Ti-OH-Gruppen zurückgeführt. Bei den kristallinen Titandioxid-Modifikationen Anatas und Rutil treten die Banden erheblich deutlicher auf. Bei den hier vorliegenden dispersen Titandioxiden könnten die unterschiedlich großen Oligomere und ihre damit gering unterschiedlichen Kopplungskonstanten der Ti-OH-Gruppen zu einer starken Verbreiterung der Banden führen. Eine genauere Zuordnung der Banden ist aufgrund der geringen Intensität schwierig bis unmöglich.

Aus diesen gewonnenen Erkenntnissen heraus kann geschlussfolgert werden, dass die geträgerten Titandioxid-Spezies ausreichend dispergiert vorliegen und so die isolierten Hydroxylgruppen die hauptsächlich vorherrschende Spezies bilden.

Eine ausführliche IR-spektroskopische Untersuchung von Silicatmaterialien zeigte, dass Änderungen in der Oberflächendichte der Hydroxylgruppen die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung stören und eine Beeinflussung der Form der Streckschwingungsbanden zur Folge haben. Dadurch wird eine Abweichung von den Beer-Lambert-Eigenschaften bei Integration der Bandenintensitäten bewirkt [92]. Gallas et al. schlagen vor, die Hydroxyl-Kombinationsstreckschwingungs-Deformationsschwingungsbande ($\upsilon_{OH}+\partial_{OH}$) oder den ersten Oberton der Hydroxyl-Streckschwingung ($2\upsilon_{OH}$) als bessere Alternative für die Quantifizierung der Hydroxylgruppen in wasserstoffbindungsreichen Umgebungen zu benutzen, da sie

weniger sensitiv gegenüber Wechselwirkungen von Wasserstoffbindungen sind als die Hydroxyl-Streckschwingungen (υ_{OH}) [93].

Wegen der inhärenten Verbreiterung von kombinierten Banden bei IR-Spektroskopie ist es wahrscheinlich, dass diese Bande hier aus Anteilen von unterschiedlichen Hydroxylgruppen der nativen Metalloxidgasphasen zusammen als eine scheinbare Bande auftritt. Sie ist also für eine selektive Auswertung der Silanolgruppen der Proben nicht zu gebrauchen. Mit IR-Spektroskopie kann keine genaue Quantifizierung der Silanolgruppen in den vorliegenden Proben erfolgen.

Um die Wechselwirkungen der Silanolgruppen mit den verankerten Titanoxid- und Vanadiumoxid-Spezies in erster Näherung zu untersuchen, wurde die Intensität aller Hydroxyl-Streckschwingungsbanden im Energiebereich von 3680 bis 3765 cm^{-1} integriert. In diesem Fall sind sowohl die isolierten als auch die vicinalen und geminalen Silanolgruppen bei der Integration mitgezählt worden, während die Hydroxylgruppen der Vanadiumoxid-Spezies um 3660 cm^{-1} ausgenommen wurden. Trotzdem werden bei hochbeladenen Titanoxid-Proben die zuvor erwähnten Peaks bei 3720 cm^{-1} und bei 3670 cm^{-1} zur Integration der Silanolgruppen mitgezählt. Abbildung 33 zeigt die Abhängigkeit vom Verhältnis der Flächenintegrale der Hydroxyl-Streckschwingungsbanden von jeder $(VO_x)_n$/SBA-15-Probe und $(TiO_x)_n$/SBA-15-Probe und den jeweiligen SBA-15-Trägerproben, d.h. A($\upsilon_{OH\ Probe}$) : A ($\upsilon_{OH\ SBA\text{-}15}$) gegen Verhältnis der Molmenge von verankertem Metalloxid und den Silanolgruppen der Mutter-SBA-15-Proben (mol (Metalloxid $_{verankert}$) : (mol (OH $_{SBA\text{-}15}$)). Das heißt hier wird der Verbrauch der Silanolgruppen des SBA-15 durch die Verankerung der Vanadiumoxide bzw. Titanoxide aufgetragen. Der Trend der Vanadiumoxid-Anlagerung ist ungefähr linear zur Beladung, welche bei Extrapolation die x-Achse schneidet. Das trifft zu bei einem Wert von etwa 0,5 mol angelagertem Vanadium pro mol Silanolgruppe. Daraus lässt sich schließen, dass die theoretisch maximale Oberflächenbeladung erreicht wurde und etwa zwei Silanolgruppen notwendig sind, um ein Vanadiumatom bzw. Vanadiumoxidmolekül anzulagern.

Der Verlauf der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Serie wird durch eine Kurve dargestellt, die in Übereinstimmung mit der von Cozzolino et al. publizierten ist. Cozzolino et al. führten eine ähnliche IR-Untersuchung mit einer Reihe von TiO_2/SiO_2-Katalysatoren durch, die durch ein Mehrschrittverfahren mit dem Anheften von Titanisopropoxid hergestellt wurden [88]. Die asymptotische Natur der Kurve zeigt den Anteil von

Titanoxid-Wasserstoffstreckschwingungen um 3700 und 3670 cm^{-1} an. Ihr Anteil an der integrierten Intensität der Silanolbande (3680 bis 3765 cm^{-1}) nimmt mit höherer Titanbeladung zu und verursacht so einen Fehler in der bestimmten Silanolanzahl pro mol (Probe).

Offensichtlich schneidet die Kurve der Ti/SBA-15-Proben, die in Abbildung 33 gezeigt wird, die x-Achse bei sehr hohen Verhältnissen, die einer Titanbeladung von 23 Gew.% entsprechen. Doch basierend auf einer linearen Extrapolation der Datenpunkte von niedrigen Titanbeladungen kann das Maximum der Titanmonolage durch die Stöchiometrie von einem mol des anhaftenden Titanoxids zu einem Mol Silanolgruppe geschlussfolgert werden. Auch Santacesaria et al. zeigen eine Adsorptionsisotherme für die Anhaftung von Titanalkoxiden auf Silica, die ebenso Hinweise auf die Monolagenbedeckung mit einer Stöchiometrie von ungefähr einer Hydroxylgruppe pro einem Titanatom ergeben [94]. Falls aber angenommen wird, dass hauptsächlich Silanolgruppen und nicht neu geformte Ti-OH-Gruppen zu dem IR-Signal zählen, mit dem die Silanolgruppen berechnet werden, so wird jedes Verhältnis von Mol (angeheftetes Metall) zu Mol (OH-Gruppen SBA-15) größer als eins Hinweise geben für die Interaktion von angekommenen Titanisopropoxiden mit den schon auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen Titandomainen. Durch die Wechselwirkung werden Ti-O-Ti-Bindungen geknüpft und so die Bildung von Titanmultilagen erreicht. Trotzdem zeigen Untersuchungen mit Raman-, UV/Vis- und NEXAFS-Spektroskopie deutlich, dass die Bildung von Titanoxid-nano-Kristalliten bis zu Beladungen von 19 Gew.% Ti nicht auftritt. Die Ergebnisse werden im Folgenden gezeigt.

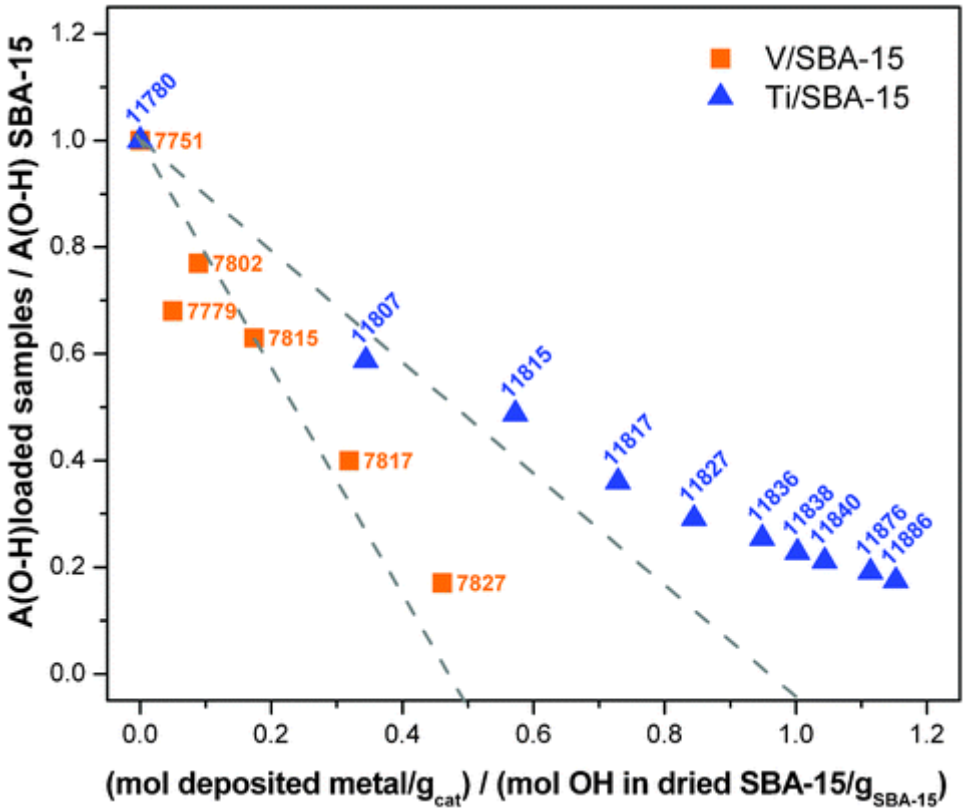


Abbildung 33 zeigt die Verbindung zwischen Titanbeladung (blaue Dreiecke), Vanadiumbeladung (orange Quadrate) und der über IR-Spektroskopie und TGA bestimmten Dichte der Hydroxylgruppen. Die gestrichelten Linien wurden wegen der besseren Sichtbarkeit eingefügt.

3.3.2 Dispersion der Oberflächen-Titanoxid-Spezies

Abbildung 34 zeigt die Raman-Spektren der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Probenserie, die durch ein sequenzielles Multischritt-Verfahren mit Titan-Alkoxiden dargestellt wurden. Wegen der extrem hohen Sensibilität gegenüber phononischen Vibrationen wird die Raman-Spektroskopie benutzt, um die schrittweise Änderung der hoch dispersen isolierten Titanoxid-Spezies zu 3-D, d.h. bulkartigen Titanoxidanordnungen, zu verfolgen.

Bei einer Titanbeladung von 17 Gew.% zeigen sich erste sehr schwache Zeichen von Banden (siehe Abbildung 34e). Bei 19 Gew.% treten sehr schwache Signale bei 159, 343, 474 und 598 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 34f). Mit steigender Titanbeladung werden diese sehr breiten und schlecht aufgelösten Banden in der Intensität stärker und bewegen sich hin zu 155, 400, 451, 510 und 626 cm^{-1} ab einer Beladung von 20 Gew.% und mehr (Abbildung 34g). Es können aber keine Anzeichen von Titanylstreckschwingungen (υ(Ti=0)) beobachtet werden. Diese sollten im Bereich zwischen 900 und 1000 cm^{-1} zu erwarten sein [95]. Möglicherweise spielt hierbei auch die Laserwellenlänge durch auftretende oder ausbleibende Resonanzeffekte eine entscheidende Rolle.

Die Raman-Spektren der kristallinen TiO_2-Modifikationen Anatas und Rutil zeigen beide eine Bande bei 144 cm^{-1}, welche der E_g- bzw. B_{1g}-Bande der Gitterschwingung entspricht [96, 97]. Andere Schwingungen sieht man bei 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) und 826 cm^{-1} (B_{2g}) für Rutil und bei 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) und 639 cm^{-1} (E_g) für Anatas. Zum Vergleich wird das Raman-Spektrum von Anatas in Abbildung 34k gezeigt. Die Breite und relativ geringe Intensität der Banden, die im Phononenbereich mit steigender Titanoxidbeladung auftreten, zeigt die Wandlung von gut definierten isolierten Titanoxid-Spezies zu zweidimensionalen und dreidimensionalen Vorläufern (Prekursoren) des Kristallfestkörperzustandes. Diese Prekursoren besitzen eine große Anzahl von Bindungswinkeln und Bindungsabständen, da viele verschiedene Anordnungen zwischen molekularem und kristallinem Titanoxid möglich sind.

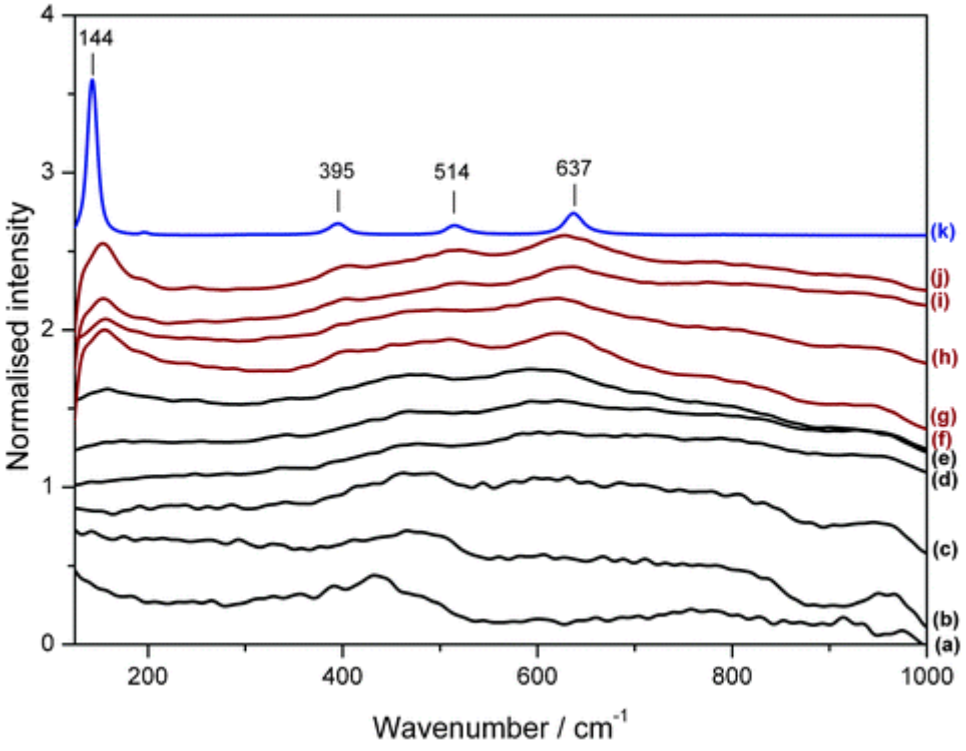


Abbildung 34 zeigt Raman-Spektren von SBA-15 (11780) (a), 7Ti/SBA-15 (11807) (b), 11.5Ti/SBA-15 (11815) (c), 14.7Ti/SBA-15 (11817) (d), 17Ti/SBA-15 (11827) (e), 19Ti/SBA-15 (11836) (f), 20Ti/SBA-15 (11838) (g), 21Ti/SBA-15 (11840) (h), 22.5Ti/SBA-15 (11876) (i), 23Ti/SBA-15 (11886) (j), und einer kristallinen Anatasprobe (k) als Referenz. Die größte Intensität in den Spektren wurde jeweils auf eins normalisiert, damit ein Vergleich untereinander ermöglicht wird.

Aus den Raman-Spektren der Abbildung 34 ergibt sich, dass bei Beladungen bis 17 Gew.% Titan und darunter das hier beschriebene Mehrschrittanheftungsverfahren hauptsächlich disperse Titanoxid-Oberflächen-Spezies abscheidet, während bei Beladungen höher als 17 - 19 Gew.% Titan die ersten Titan-Spezies als zweidimensionale und/oder dreidimensionale Netzwerke auftreten.

Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen in allen Ti/SBA-15-Proben keine kristallinen Titanoxidmodifikationen, das heißt, mögliche vorliegende Titandioxidkristallite sollten sehr klein (Nachweisgrenze: größer als 4 nm) sein. Unterstützt wird diese Erkenntnis durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (hr-TEM) an der Probe 19Ti/SBA-15 (siehe Abbildung 35 links). Obwohl keine Titandioxidkristallite (Nachweisgrenze: größer als 2 nm) gefunden wurden, kann der wechselnde Kontrast, der in dem HAADF-STEM-Bild (siehe Abbildung 35 rechts) sichtbar ist, Hinweise liefern auf kleine Titanoxid-Cluster von an den Wänden des SBA-15, etwa in den Mikroporen.

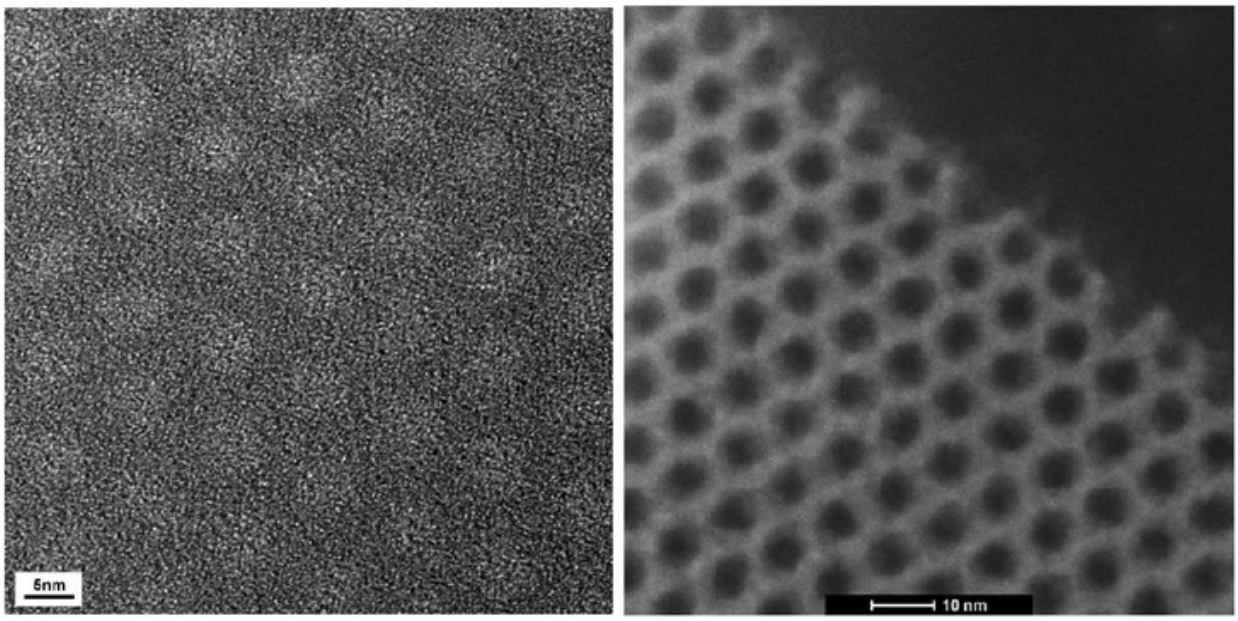


Abbildung 35 zeigt ein TEM-Bild mit hoher Auflösung (links) und ein HAADF-STEM-Bild (rechts) der 19Ti/SBA-15-Probe (#11836)

Die 19 Gew.%-Titanbeladung entspricht einer berechneten Ti-Oberflächendichte von 2,95 Ti pro $nm_{SBA\text{-}15}^2$. Im Vergleich dazu beträgt die Silanoldichte an der Oberfläche der entsprechenden SBA-15-Mutterprobe 3,1 Hydroxylgruppen/nm. Sie wurde über TGA-Experimente erhalten. Beide Werte stehen etwa in einem Verhältnis von eins zu eins, entsprechend dem Verhältnis von einer Silanolgruppe zu einem angehefteten Ti-Atom, und auch in Übereinstimmung mit den hier vorliegenden IR-Untersuchungen sowie den älteren publizierten Werten der Literatur [88].

Abbildung 36 zeigt die UV/Vis-Spektren der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Probenreihe zusammen mit einem Spektrum von Anatas als Referenz. Die Liganden-zu-Metallion-Ladungstransfer-Übergänge (engl. LMCT), die für die Absorption im UV-Bereich des Spektrums verantwortlich sind, werden stark durch die Anzahl der umgebenden Liganden des zentralen Metallions in der ersten Koordinationssphäre beeinflusst. Damit werden durch die UV/Vis-Spektroskopie Informationen über die lokale Koordinationsumgebung geliefert. Mit höheren Titanbeladungen bewegen sich die Peakmaxima zu höheren Wellenlängen, d.h., in Richtung des sichtbaren Bereiches, hin zu einer Rotverschiebung.

Bei der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Probe mit geringer Titanbeladung von 3 Gew.% wurde ein Peakmaximum bei 210 nm beobachtet. In Arbeiten, in denen mit UV/Vis-Spektroskopie amorphe TiO_2-SiO_2-Mischoxide untersucht wurden, wurde diese Bande isolierten Titanionen in tetraedrischer Koordination zugeordnet [98-101].

Anzunehmen ist, dass Titanatome Siliciumatome im SiO_2-Netzwerk substituieren. Mit Erhöhung der Beladungen von Titanoxid wandert das Absorptionsmaximum zu geringeren Energien, 240 nm bei 8 Gew.% Ti bzw. 276 nm bei 23 Gew.% Ti. Dieser Effekt wurde mit dem schrittweisen Verkoppeln von Ti-O-Ti-Brücken und Änderungen in der Koordinationssphäre in Verbindung gebracht, die zum Schluss in die elektronische Struktur von bulkartigem (volumenartigem/festkörperartigem) Titandioxid führt.

Gao et al. berichten, dass sowohl dimere Strukturen als auch eindimensionale Polymere, wie bänderähnliche Titanoxid-Spezies, Maxima bei ca. 246 nm erreichen. Die Bildung von 2-D-polymerisierten TiO_5-Einheiten zeigt eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen an [102]. Die Bande des Liganden-zu-Metall-Ladungs-Transfer-(LMCT) für Titan in oktaedrischer Koordination in Anatas-Kristalliten befindet sich bei 340 nm in Abbildung 36 [98]. Die Spektren der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Proben in Abbildung 36 zeigen auslaufende Kurvenformen in Richtung höherer Wellenzahlen. Erst die Spektren ab 17 Gew.% Titan besitzen sehr kleine Anteile bei ca. 340 nm.

Aufgrund dieser Befunde kann das Vorliegen von Titanoxid in Nanodomänen für Beladungen bis 17 Gew.% Ti in Übereinstimmung auch mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

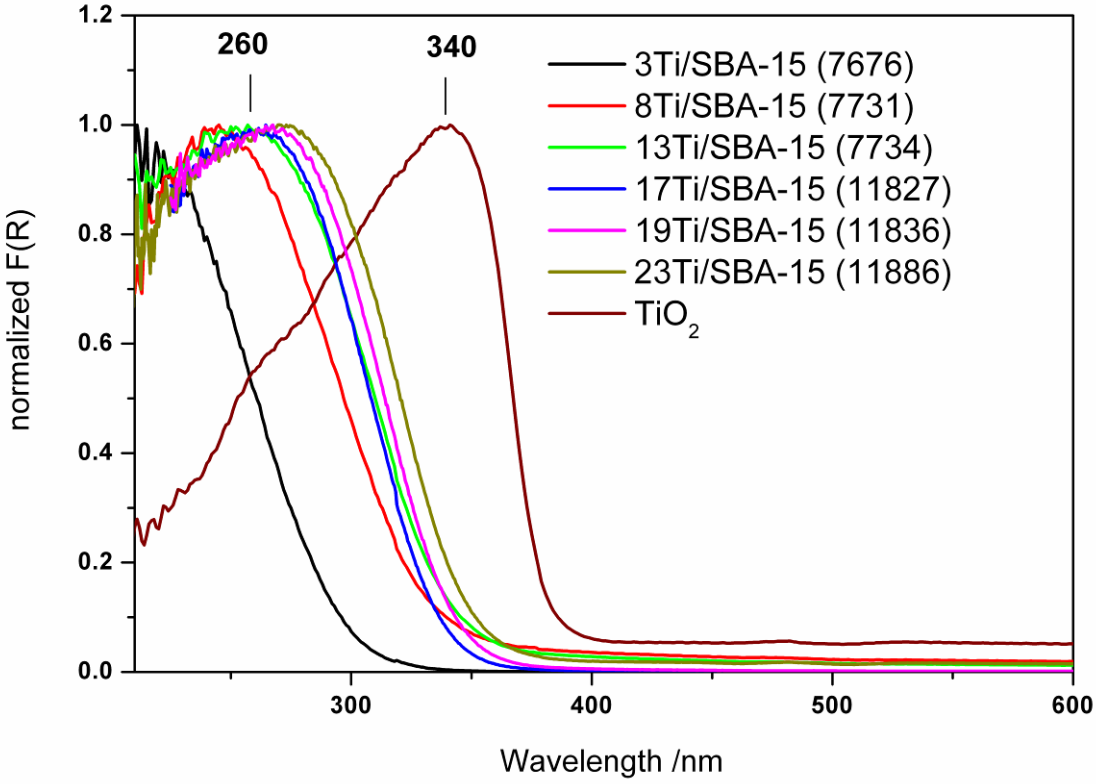


Abbildung 36 zeigt UV/Vis-Spektren (Messprinzip: diffuse Reflexion) ausgewählter Ti/SBA-15-Katalysatoren nach einer einstündigen Dehydratisierung im Gasfluss mit synthetischer Luft bei 723 K. Die Probenummern sind in der Legende angegeben.

Die Ti-$L_{3,2}$-NEXAFS-Messungen unterstützen diese Beobachtungen. Spektren von Titan-L-Kanten der dehydratisierten $(TiO_x)_n$/SBA-15-Proben mit 3 Gew.% Ti und 13 Gew.% Ti werden mit einer kristallinen makroskopischen Anastas-Pulverprobe als Referenz in Abbildung 37 (links) gezeigt. Die Titan-L-Kante wird von den Titan-2p- zu Titan-3d-Übergängen dominiert und zeigt eine spinorbitale Aufspaltung in die L_3-Kante unter 462 eV und in die L_2-Kante darüber.

NEXAFS ist als eine element- und struktur-sensitive Untersuchungsmethode empfindlich für lokale Symmetrien, Bindung und Koordination der strahlungsabsorbierenden Atome und auch ihrer nächsten Nachbaratome. Die Position und das Verhältnis der L-Kanten-Resonanzen geben Auskunft über die Titangeometrie [103, 104]. Das Spektrum der Referenzprobe des kristallinen Anatas zeigt einen starken Prepeak bei 458,1 eV und eine Aufspaltung in den Hauptpeak der L_3-Kante bei 459,9 eV sowie 460,7 eV. Diese Strukturen sind ebenfalls sichtbar bei der L_2-Kante, obwohl sie unscharf und verzerrt sind. Die intrinsische Verbreiterung

der Signale wird erheblich durch eine extra Auger-Zerfallbahn (Coster-Kronig-Auger-Zerfall) hervorgerufen.

Die L-NEXAFS der $(TiO_x)_n$/SBA-15-Proben unterscheiden sich erheblich von der Referenzprobe des Anatas, die als klassisches Festkörperpulver (engl. bulk; im Gegensatz zu Oberflächen-Spezies) vorliegt. Sie zeigen keine bulkartigen Titanoxidstrukturen. Das wurde schon mit UV/Vis- und Raman-Spektroskopie gefunden. Aber dennoch kann durch die Entwicklung eines Prepeaks bei 458,1 eV Photonenenergie und eine Schulter bei 460,7 eV, die beide auch in der Referenzprobe des Anatas als bulkartiges Titanoxid vorliegen, auf eine erhöhte Verkopplung über Ti-O-Ti-Bindungen mit Erhöhung der Titanbeladung geschlossen werden. Unterstützt wird diese Beobachtung ebenfalls in UV/Vis-Spektren durch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu geringeren Energien.

Daher unterstützen die L-NEXAFS-Ergebnisse die Aussage, dass bei geringen Titanbeladungen, von 3 Gew.% Titan isolierte TiO_4-Spezies vorliegen, bei Erhöhung der Titanbeladung auf 13 Gew.% Titan aber mehr Ti-O-Ti-Verbindungen geschaffen werden, ohne dass es zu kristallinem Titanoxid wie in Anastas kommt.

Um den Einfluss der geometrischen Anordnung in dem strahlungsabsorbierenden Titanatom auf die Titan-L-NEXAFS-Spektren zu untersuchen, wurden semi-empirische Simulationen mit dem Ladungs-Transfer-Multiplet-Ansatz (CTM-Ansatz) durchgeführt [105-107]. Der semi-empirische Ansatz erfordert, im Gegensatz zu first-principle-codes, wie in [98] und weiteren Referenzen darin, die Anpassung von Parametern. [108] Dieser Ansatz ist aber gerechtfertigt, da die vorliegende Arbeit nicht zum Ziel hat, die besten Übereinstimmungen in Simulation und NEXAFS-Experiment zu erhalten. Es geht darum, erste Hinweise auf die Änderungen der Spektrenformen bei Änderung der lokalen chemischen Bindung zu gewinnen und im Zusammenhang mit den weiteren Analysemethoden zu interpretieren.

Ergebnisse dieser Simulationen werden in Abbildung 37 (rechts) aufgezeigt. Das Röntgenabsorptionsspektrum von einem isolierten Ti^{4+}-Ion ohne Liganden bildet zwei starke Peaks und einen sehr schwachen Prepeak um 457,1 eV aus. Beim CTM-Ansatz werden Festkörpereffekte zu den Atommultiplets über Parameter wie die Kristallfeldstärke mit 10 D_q eingerechnet. Dabei wird das Kristallfeld auf verschiedene Symmetrien wie T_d oder O_h umgelegt. Dadurch werden die elektronische Ladungsverteilung in der Umgebung des absorbierenden Atoms und der Ladungs-Transfer-Effekt von den Liganden zum Metallatom widergespiegelt. Die

Einbeziehung eines kleinen Kristallfeldes, wie 10 Dq = 1,6 eV, und eines Ladungstransfers von Δ = 0,5 eV, U_{pd}-U_{dd} = 1 eV , die erwartungsgemäß Einfluss auf die NEXAFS-Spektren der kovalent gebundenen hochvalenten Titanverbindungen haben, verursachen einen Anstieg des Prepeaks der L_3- und L_2-Kanten im Spektrum Abbildung 37 (links, b) bei 457,7 eV und 463,5 eV Photonenenergie.

Die berechneten Spektren bilden das experimentell erhaltene Spektrum der 3 Gew.% Titanprobe in Abbildung 37 (rechts) sehr gut ab. Bei Benutzung der gleichen Parameter, aber mit Änderung der Symmetrie des Ligandenfeldes von T_d zu O_h, also Änderung der lokalen geometrischen Anordnung der Liganden um das zentrale Titanatom herum, erfolgt ein starker Anstieg des Prepeaks, und auch eine leichte Erniedrigung in der Aufspaltung zwischen Prepeak und Hauptpeak der Titan-L_3-Kante ist zu beobachten.

Ähnliche Veränderungen werden auch bei den experimentellen NEXAFS-Spektren der 3Ti/SBA-15-Probe und der 13Ti/SBA-15-Probe in Abbildung 37 (rechts) gesehen. So wird die Intensität und Lage des Prepeaks der Ti-L_3-Kante um 458 eV stark beeinflusst durch Veränderungen in der lokalen Geometrie des Titanatoms. Die Schulter im Hauptpeak der L_3-Kante bei 460,7 eV im experimentellen Spektrum der 13Ti/SBA-15-Probe kann dagegen nicht durch Simulation reproduziert werden. Diese Besonderheit von Anastas wird verschieden in der Literatur interpretiert. Vorgeschlagen wird, dass diese Bande ein Ergebnis des nicht kubischen Ligandenfeldes sein könnte [109, 110] oder auch durch nicht lokale weitreichende Bandenstruktureffekte verursacht werden könnte [108, 111]. Im Spektrum der oktaedrischen Symmetrie (siehe Abbildung 37 rechts, d) wird durch Variation der Parameter des Ligandenfeldes von 10 D_q = 1,3 eV, Δ = 0,5 eV, U_{pd}-U_{dd} = 5 eV gezeigt, dass eine Schulter bei 461 eV in der L_3-Hauptresonanz sichtbar wird und einen Abfall der Trennung des L_3-Hauptpeaks und des Prepeaks zu 1,9 eV bewirkt. Das wiederum entspricht den Beobachtungen im experimentellen Spektrum. Außerdem taucht bei hohen Energien von $h\upsilon$ = 470,3 eV eine starke Ladungsausgleichsbande („Satellit“) im simulierten Spektrum auf. Im experimentellen Spektrum der 13Ti/SBA-15-Probe (siehe Abbildung 37 links) ist dieser Satellit viel weniger betont.

Im Ganzen haben die CTM-Simulationen gezeigt, dass Titan-L-NEXAFS-Spektren auf Modifikationen der lokalen Bindung, also Geometrie und Bindungsstärke,

zwischen Titan und Sauerstoff reagieren. Das zeigt sich besonders in Intensität und Position des Prepeaks.

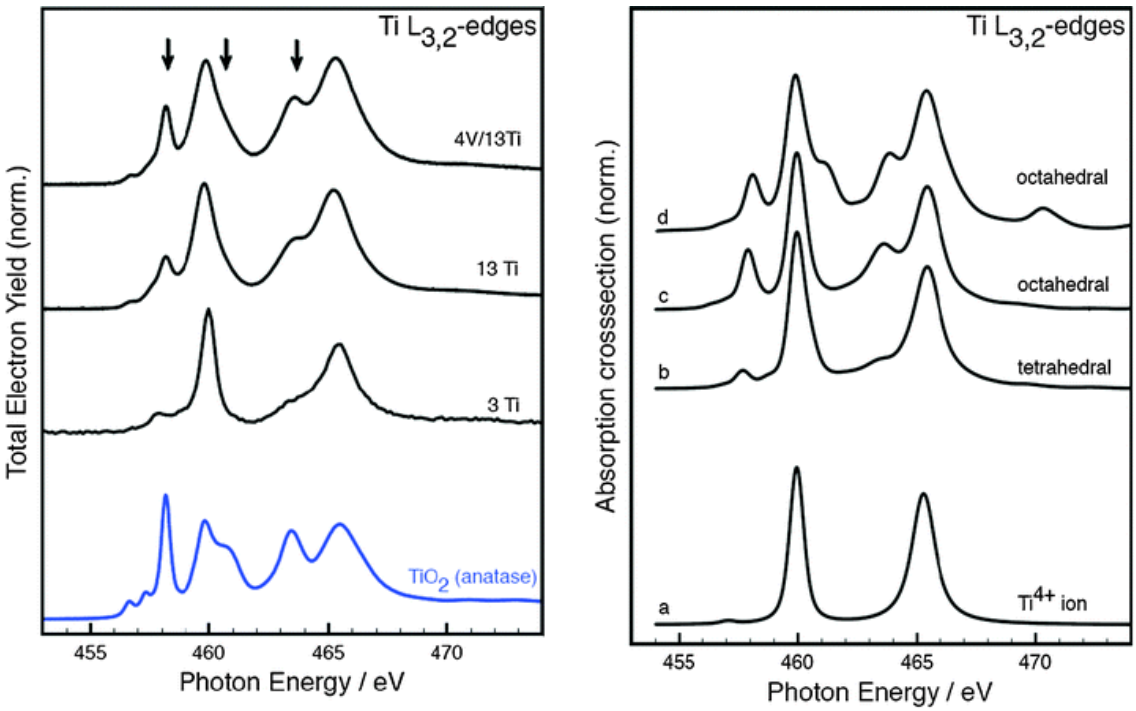


Abbildung 37 (links) zeigt Ti-$L_{3,2}$-NEXAFS der dehydratisierten 3Ti/SBA-15- (#7569), 13Ti/SBA-15- (#9240) und 4V/13Ti/SBA-15-Probe (#9507). Die Spektren wurden in Sauerstoffatmosphäre bei 773 K gemessen. Das Spektrum von Anatas wird als Referenz gezeigt.
Abbildung 18 (rechts) zeigt die CTM-Simulations-Ergebnisse der Ti L-Absorptionskante. Die benutzten Simulations-Parameter sind: (a) isoliertes Ti^{4+}-Ion, z. B. 10 Dq = 0; (b) tetraedrische Symmetrie (T_d), 10 Dq = −1.6 eV, Δ = 0.5 eV, U_{pd}–U_{dd} = 1 eV; (c) oktaedrische Symmetrie (O_h), 10 Dq = 1.6 eV, Δ = 0.5 eV, U_{pd}–U_{dd} = 2 eV; (d) oktaedrische Symmetrie (O_h), 10 Dq = 1.3 eV, Δ = 0.5 eV, U_{pd}–U_{dd} = 5 eV. Die theoretischen Spektren sind so verschoben, dass der Hauptpeak der L_3-Kante zu 459,9 eV ausgerichtet ist. Die Spektren sind der besseren Lesbarkeit wegen versetzt worden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Titanoxid-Spezies an die Wände der Meso- und Mikroporen des SBA-15 in Mengen von Submono- und Monolagen angeheftet wurden. Die aufgebrachte Lage setzt sich aus hoch dispersen 2-D-Titanoxid-Oberflächen-Spezies zusammen. Mesoporöses Silica (SBA-15) erlaubt es, außergewöhnlich hohe Mengen von Titanoxid-Spezies aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und hohen Dichte von reaktiven verbindungsknüpfenden Silanolgruppen aufzubringen. Eine Monolagen-Bedeckung ohne nennenswerte Zusammenballung von Titannanopartikeln wurde mit Beladungen zwischen 17 Gew.% Titan und 19 Gew.% Titan erreicht. Die Menge des Titans entspricht 6 bis 8 Atomen Titan pro nm_{kat}^2 und einem Verhältnis von Silicium zu Titan von 3,3 bis 2,8.

3.3.3 Die Struktur der Vanadiumoxid-Oberflächen-Spezies

Nach Beladen der Porenwände mit Titan wurden Vanadiumoxid-Spezies auf $(TiO_x)_n$/SBA-15 angeheftet. Bei TiO_x/SiO_2-Trägermaterialien im Submonolagenbereich können Vanadiumoxid-Spezies entweder an Titanoxid-Spezies, Siliciumdioxid-Spezies oder an beide Komponenten gebunden werden [51, 112-120]. Zugängliche Titanoxid-Spezies können mit Hilfe der IR-Spektroskopie über Messungen von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid titriert werden, wie es in Abbildung 38 und Abbildung 39 zu sehen ist. Die Adsorption von CO an titan-enthaltenden Katalysatoren führt zu zwei Banden bei etwa 2180 cm^{-1} und etwa 2158 cm^{-1}, die chemisorbiertem Kohlenmonoxid an koordinativ ungesättigten Ti^{4+}-Spezies [121] und an Hydroxylgruppen an den Oberflächen [122, 123] zugeordnet werden. Die Spektren für verschiedene Katalysatoren werden in Abbildung 39 gezeigt. Diese Bande gehört zweifelsfrei zu Titanionen, da sie bei der 4V/SBA-15-Probe und auch beim unbeladenen SBA-15 nicht zu sehen ist.

Mit Erhöhung der Titanbeladung von 3 Gew.% auf 8 Gew.% steigt die Intensität der Bande des am Titan absorbierten CO. So wird gezeigt, dass die Anzahl der koordinativ ungesättigten Ti^{4+}-Stellen an der Oberfläche mit höheren Titangehalten zunimmt. Aber dieser Trend ändert sich bei Beladungen von 13 Gew.% Titan und darüber. Eine Erklärung dafür könnte die schrittweise Oligomerisation der Oberflächen der Titanoxid-Spezies sein.

Die Intensität der frei zugänglichen Titanbande wird stark durch Anheften von Vanadiumoxiden auf die $(TiO_x)_n$/SBA-15-Proben abgesenkt. In Abbildung 38 wird dieser Verlauf dargestellt. Der Anteil des freien Titanoxids an der Oberfläche wurde nach Anheften von Vanadiumoxiden in Prozent gegen das Gesamtverhältnis von Vanadium zu Titan aufgetragen. Ein Vergleich der Spektren von 1V/3Ti/SBA-15- und 4V/3Ti/SBA-15-Proben in Abbildung 39 zeigt, dass Vanadiumoxid-Spezies schrittweise die Oberflächen der Titanoxid-Spezies bedecken. So wird der Anteil des frei zugänglichen Titanoxids von etwa 60% bei 1 Gew.%-Vanadium auf etwa 40% bei 4 Gew.%-Vanadium reduziert, wie in Abbildung 38 zu sehen ist. Selbst in der

4V/3Ti/SBA-15-Probe, also bei im Überschuss angeheftetem Vanadiumoxid, ist das Signal von Ti^{4+} immer noch zu beobachten.

Das ist ein Beweis dafür, dass Vanadium-Spezies sowohl mit Titanzentren als auch mit Silanolgruppen koordinieren können, soweit die Titanoxide nicht in Monolagenkonzentration vorliegen.

Beim Vergleich der Spektren von 1V/3Ti/SBA-15- und 4V/13 Ti/SBA-15-Probe tritt ein weiteres Phänomen auf. Beide Katalysatoren zeigen ein ähnliches Vanadium/Titanverhältnis, aber ganz unterschiedliche Gesamtbeladung der Metalloxide.

In der 3Ti/SBA-15-Probe bewirkt das Grafting von 1 Gew.%-Vanadium einen erheblichen Abfall des Signals, das den zugänglichen koordiniert ungesättigten Titanionen der Oberfläche zugeordnet wird. Die Auswertung ergibt, dass etwa 40% der Oberflächen der Titanoxid-Spezies bedeckt wurden durch das Anheften von Vanadiumoxiden, also etwa 60% der Oberflächen der Titanoxid-Spezies unbedeckt blieben.

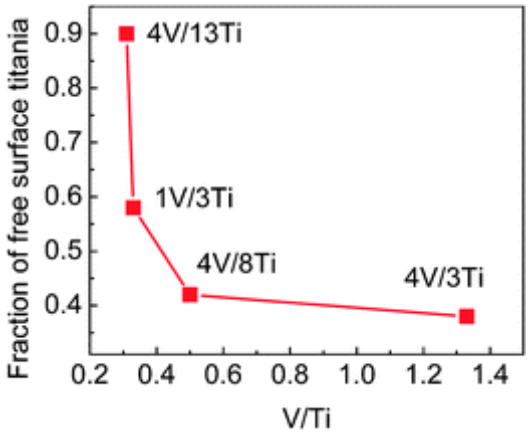


Abbildung 38 zeigt den Anteil der unbedeckten Titanoxidoberfläche als Funktion des V/Ti-Verhältnisses der Proben 4V/3Ti/SBA-15 (#7620), 4V/8Ti/SBA-15 (#7624), 1V/3Ti/SBA-15 (#7606), and 4V/13Ti/SBA-15 (#9954). Die titanoxidfreie Oberfläche wurde über das Verhältnis der Höhe der Peaks bei 2180 cm^{-1} (in den FTIR-Spektren mit adsorbiertem CO) bei den Vanadium enthaltenen Katalysatoren und den entsprechenden Trägermaterialien bestimmt. Der Peak wird absorbiertem CO an koordinativ ungesättigten Ti^{4+}-Ionen zugeordnet.

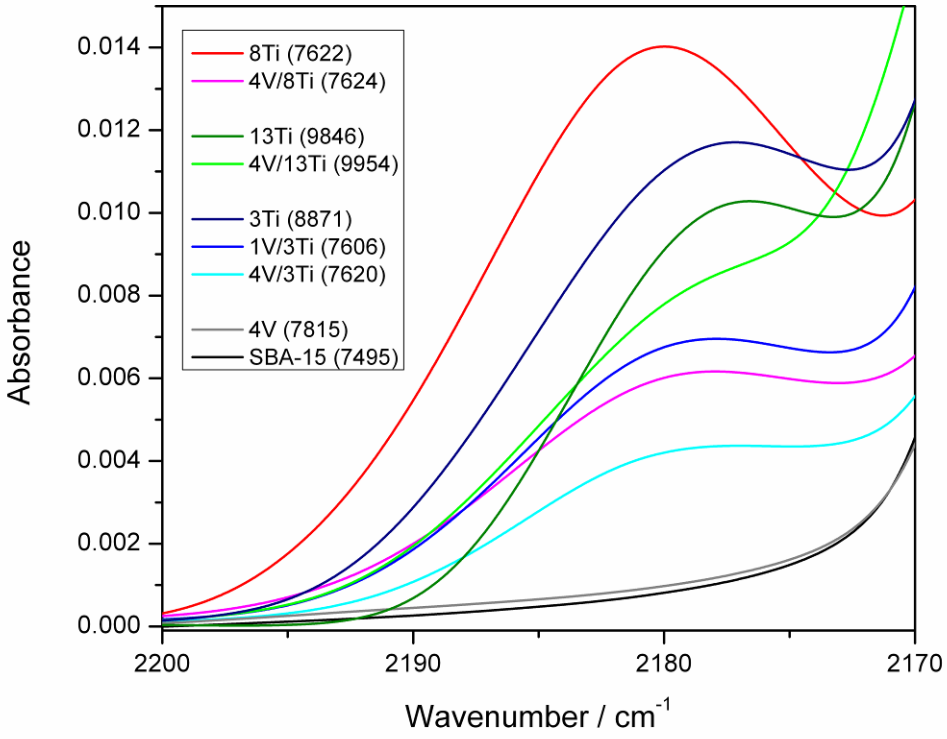


Abbildung 39 zeigt FTIR-Spektren ausgewählter $(TiO_x)_n$/SBA-15-, $(VO_x)_n$/SBA-15- und $(VO_x)_n$-$(TiO_x)_n$/SBA-15-Katalysatoren in der ν(C=O)-Region mit absorbiertem CO. Der Peak um 2180 cm^{-1} wird absorbiertem CO an koordinativ ungesättigten Ti^{4+}-Ionen zugeordnet. Die Probenummern sind in der Legende angegeben.

Bei der 13Ti/SBA-15-Probe mit einer Beladung im gleichen Verhältnis von Vanadium zu Titan bleiben gut 90% der Oberfläche des Titanoxids frei (siehe Abbildung 38). Daraus wird ersichtlich, dass in diesem Fall Vanadiumoxide viel stärker auf unbedeckte Silicaoberflächen verankert werden als auf titanoxidbedeckte Oberflächen. Auch die gesamte Metallbeladung des 4V/13Ti/SBA-15-Katalysators mit 17 Gew.% ist ähnlich der Bedeckung in Monolagen bei diesem speziellen Katalysator. Offensichtlich verändern sich die Vanadium-Titaninteraktionen mit der Titanbeladung. Der Grund für diese unerwartete Reaktion könnte vielleicht in der verschiedenen Struktur der Titanoxidoberflächen der beiden Katalysatoren zu sehen sein. Titan in der 3Ti/SBA-15-Probe liegt hauptsächlich isoliert in einer Silicamatrix in tetraedrischer Koordination vor, polymerisierte Titanoxidkatalysatoren sind dagegen vorherrschend in der 13Ti/SBA-15-Probe zu finden, wie in Abbildung 37 und Abbildung 36 zu sehen ist.

Das Vorhandensein von unterschiedlich koordinierten Oberflächen-Spezies aus Vanadiumoxid wird mit UV/Vis-Spektroskopie belegt. Die UV/Vis-Spektren zeigen

an, dass Vanadiumionen auf SBA-15 hauptsächlich in tetraedrischer Koordination vorliegen (siehe Abbildung 40).

In der Literatur werden Absorptionsmaxima zwischen 270 und 350 nm Vanadiumionen in tetraedrischer Koordination zugeordnet, die bei sehr geringen Beladungen als monomere und isolierte Spezies vorliegen, bei erhöhter Beladung dagegen als kleine Oligomere [23, 49, 51, 55, 112, 124]. Dabei wurde eine Bande um ca. 400 nm Vanadium in quadratisch pyramidaler Umgebung in bandartigen zweidimensionalen Oberflächenflicken zugeordnet [51, 112].

Das Spektrum von kristallinem Vanadiumpentoxid zeigt Absorptionseigenschaften zwischen 220 und 580 nm in Abbildung 40. Sichtbar wird ein Anstieg des Grades der Polymerisation bei Erhöhung der Beladung, denn das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 245 nm auf 295 nm im Spektrum der Abbildung 40. Aber das zusätzliche Auftreten von pentagonal koordinierten Vanadiumionen kann nicht ausgeschlossen werden.

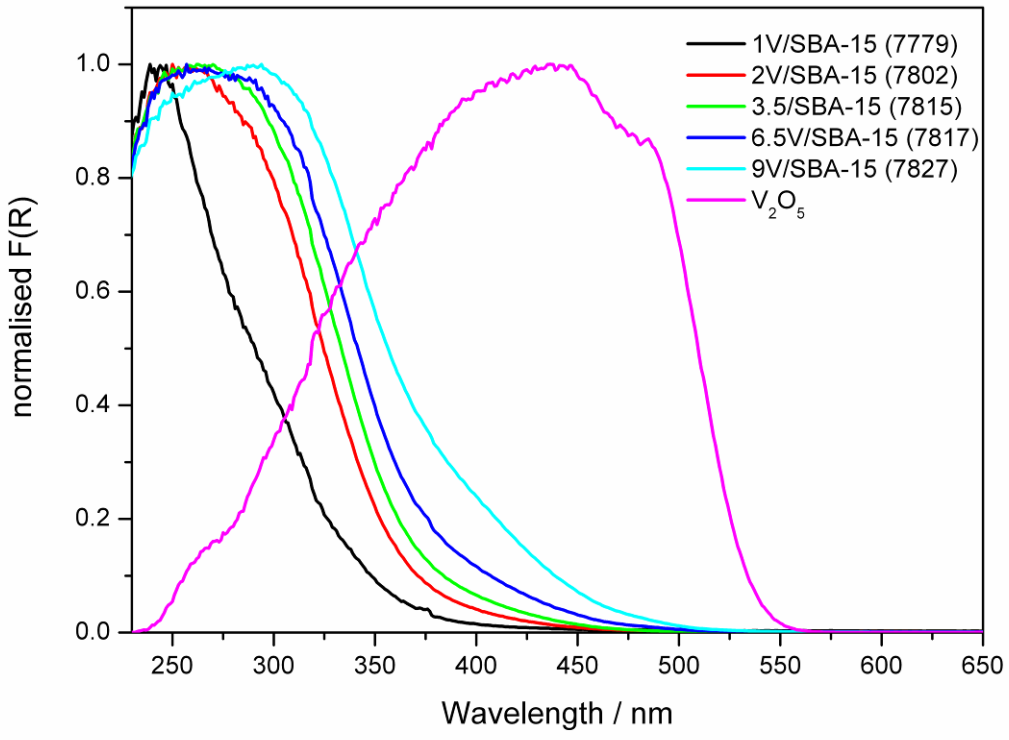


Abbildung 40 zeigt UV/Vis-Spektren (Messprinzip: diffuse Reflexion) ausgewählter V/SBA-15-Katalysatoren nach einer einstündigen Dehydratisierung im Gasfluss mit synthetischer Luft bei 723 K. Die Probenummern sind in der Legende angegeben.

Bei auf $(TiO_x)_n$/SBA-15-geträgerten Vanadiumoxiden entstehen die Banden der UV/Vis-Spektren aus der Überlagerung der LMCT-Übergänge der Oberflächen-Spezies von Vanadium- und Titanoxiden, wie in Abbildung 41 dargestellt. Titanoxid in Mengen von Submonolagen stabilisiert offenbar Vanadiumoxid-Spezies in tetraedrischer Koordination, sichtbar an den verschobenen Peakmaxima der Spektren von 4V/3Ti/SBA-15- und 4V/8Ti/SBA-15-Katalysatoren zu höheren Energien.

Die Auswertung des Spektrums von 4V/13Ti/SBA-15 im Vergleich zum Spektrum des reinen Vanadiumkatalysators 4V/SBA-15 ist schwierig. Wieder ist das Maximum der Absorption zu 278 nm verschoben, und die Form des Signals ähnelt sehr stark dem Spektrum von 4 Gew.% Vanadium auf SBA-15. Auf diesem SBA-15 erreicht die Gesamtmetallbeladung des 4V/13Ti/SBA-15-Katalysators nahezu die Kapazität einer Monolage wie der Referenzwert von 17 Gew.% Titan des Katalysator in Abbildung 41 zeigt. Dies könnte zur Bildung einer Monolage eines gemischten 2-D-Oberflächenoxids aus Vanadium und Titan mit einheitlichen Absorptionseigenschaften geführt haben. Diese Formation zeigt ein Peakmaximum, das energetisch dem 4V/SBA-15-Katalysator sehr nahe kommt. Das ausgeprägte spektroskopische Verhalten des Vanadium-Titankatalysators 4V/13Ti/SBA-15 steht in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Sonden-Infrarotspektroskopie, bei der Kohlenmonoxid absorbiert wurde, und die zeigen, dass Vanadium hauptsächlich die restliche freie Silicaoberfläche der 13Ti/SBA-15-Probe besetzt. Auch Raman-Spektroskopie bestätigt die zweidimensionale Dispersion der Vanadium- und Titanoberflächen auf der 4V/13Ti/SBA-15-Probe in Abbildung 42.

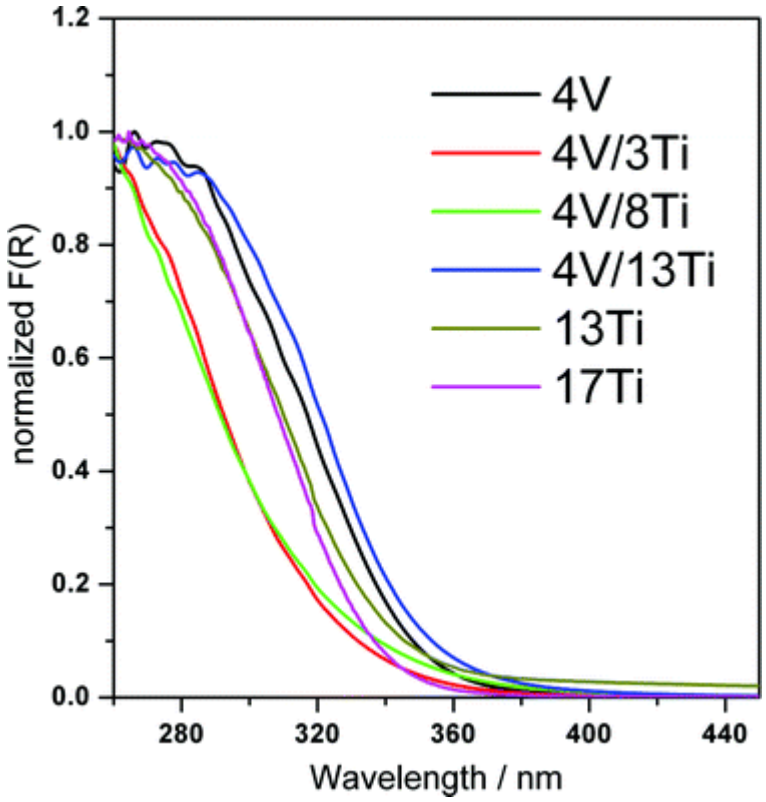


Abbildung 41 zeigt UV/Vis-Spektren der 4V/SBA-15- (#7815), 4V/3Ti/SBA-15- (#7620), 4V/8Ti/SBA-15- (#7624) und 4V/13Ti/SBA-15-Probe (#9954) nach einer einstündigen Dehydratisierung im Gasfluss mit synthetischer Luft bei 723 K. Die Spektren wurden bei 313 K gemessen. Als Referenz werden die Spektren der 13Ti/SBA-15- (#9846) und 17Ti/SBA-15-Probe (#11827) gezeigt.

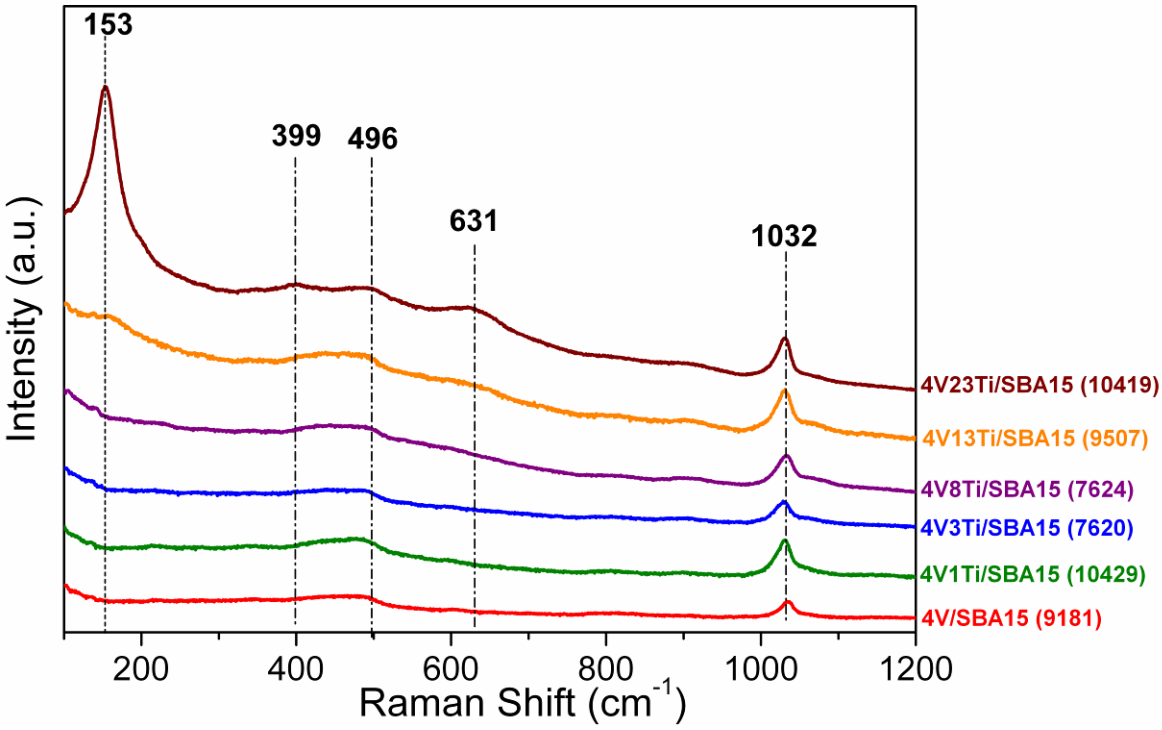


Abbildung 42 zeigt die Raman-Spektren aller Katalysatoren mit 4 Gew.% Vanadium und unterschiedlichen Titanbeladungen nach einer einstündigen Dehydratisierung im Gasfluss mit synthetischer Luft bei 723 K. Die Spektren wurden mithilfe eines Lasers der Wellenlänge 532 nm mit 10 mW eintreffender Energie bei 293 K erhalten.

Die Auswertung der Sauerstoff-K-NEXAFS-Spektren auf Ti/SBA-15-geträgerten Vanadiumoxiden ist wegen der Überschneidung der Absorptionseigenschaften der Sauerstoffatome zu den möglichen verschiedenen Bindungspartnern - nur Vanadium, nur Titan oder auch beide zusammen - schwierig.

Die Intensität des Prepeaks der Titan-L_3-Kante wird im gemischten System $(VO_x)_n$-$(TiO_x)_n$/SBA-15 weiter erhöht (siehe Abbildung 37 links). Dies ist ein Ergebnis der Modifikation der Titan-Sauerstoffbindungen durch Verankern von Vanadiumoxid-Spezies auf den Titanoxidclustern. Der Bereich des spektroskopischen Fingerprints, der eine verstärkte Verknüpfung der Titanzentren anzeigen könnte, ist bei Erhöhung der Titanbeladung und Veränderung der Zentrenstruktur gleich. So lässt sich sagen, dass die neu gebildeten Bindungen zwischen Vanadium, Sauerstoff und Titan eine ähnliche Bindungskonfiguration haben wie die Bildung von Bindungen zwischen Titan-Sauerstoff-Titan, wenn die Titanbeladung erhöht wird.

Diese Gemeinsamkeiten könnten das hauptsächliche Verankern von Vanadium an den Titanzentren, und nicht am SBA-15-Träger, bewirken.

Es laufen Untersuchungen, um ein besseres Verständnis des gemischten Systems $(VO_x)_n$-$(TiO_x)_n$/SBA-15 mit Hilfe des Vergleichs von theoretischen Simulationen von DFT-Clustern der Sauerstoff-K-NEXAFS-Spektren mit den experimentell erhaltenen Spektren zu erhalten.

3.3.4 Mesoporöse Struktur der Katalysatoren

Es ist bekannt, dass Vanadiumoxide, die auf mesoporösen Silicatmaterialien geträgert wurden, eine gute Ausbeute von Propen bei oxidativer Dehydrierung (ODH) von Propan ergeben [39, 54, 78].

Um in dieser Arbeit den Einfluss von Beladungen mit Titan- oder Vanadiumoxiden auf die mesoporöse Struktur des SBA-15-Trägers zu untersuchen, wurden Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsmessungen durchgeführt. Einige für alle Proben typische Isothermen dazu werden in Abbildung 43 gezeigt. Nach der gültigen IUPAC-Übereinkunft sind sie Isothermen vom Typ IV mit H1-Hysteresen. Bei reinen $(TiO_x)_n$/SBA-15-Proben trifft das bis 20 Gew.% Titan zu. Die mesoporöse Struktur bleibt bei Titan voll erhalten, obwohl die Oberflächen bei steigender Beladung abnehmen. Dieses ist ein Anzeichen dafür, dass Titan die Oberfläche des SBA-15 belegt, ohne sie zu überfüllen oder zu überfrachten.

Das Anheften der Metalloxid-Spezies bewirkt in Abhängigkeit von der Beladung eine Abnahme der spezifischen Oberfläche der Proben und ist auch in Übereinstimmung mit der geschätzten Dicke der Metalloxidschichten von einigen Ångström (Å), zu sehen (siehe Tabelle 6).

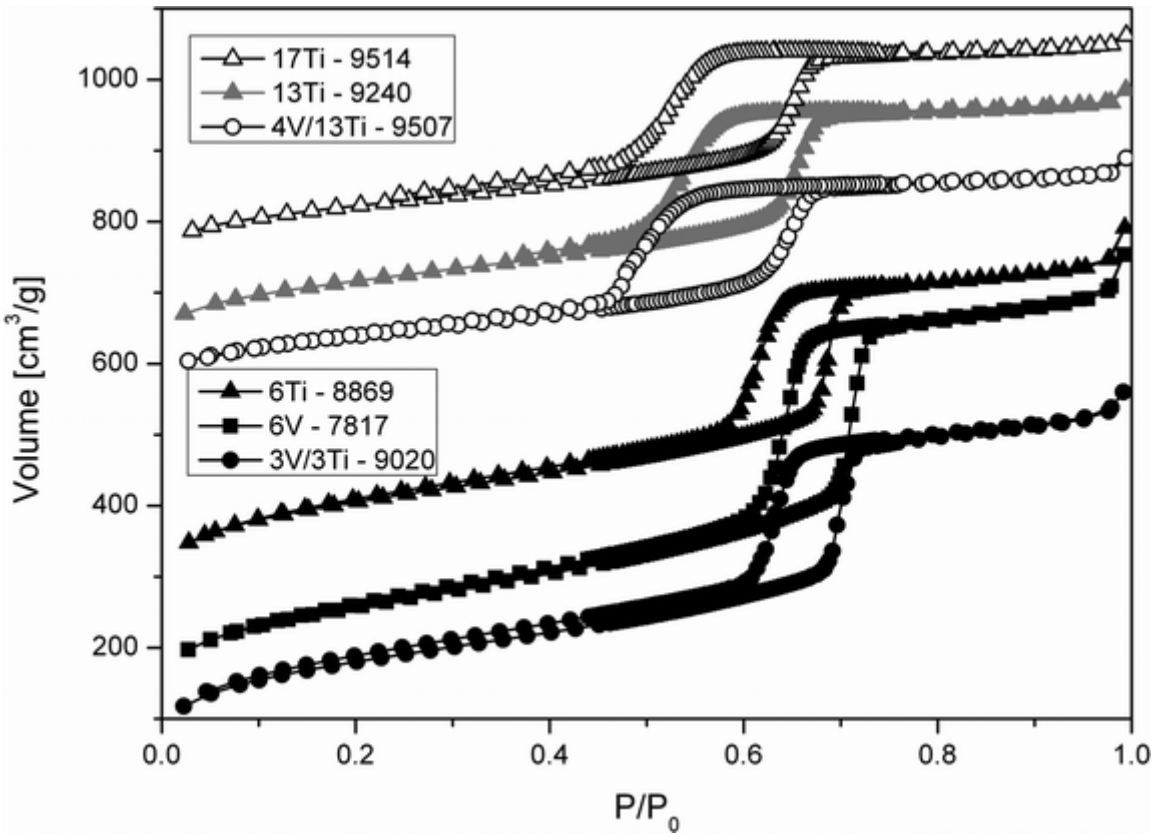


Abbildung 43 zeigt bei 77 K gemessene Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen ausgewählter Katalysatoren. Die Isothermen wurden für die Darstellung versetzt.

Bei Beladungen größer als 20 Gew.% Metall verändert sich die vorher bei kleineren Beladungen sehr gut orientierte Porenstruktur der Katalysatoren. Zum Beispiel zeigt die 23Ti/SBA-15-Probe eine teilweise H2-Hystereseschleife.

Gemischte $(VO_x)_n$-$(TiO_x)_n$/SBA-15-Katalysatoren zeigen dagegen H1-Hysteresen. Beim Beladen mit Vanadiumoxiden bleibt die wohlgeordnete Struktur erhalten, ohne dass das mesoporöse Netzwerk zerstört wird.

Die Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsmessungen zeigen, dass nach jedem weiteren Beladungsvorgang das maximal aufnahmefähige Volumen für Stickstoff der reinen $(TiO_x)_n$/SBA-15-Katalysatoren abnimmt als ein Hinweis für eine Verringerung der spezifischen Oberflächen der Proben. Auch der Anteil der Mikroporen nimmt ab, der über die t-plot-Analyse bestimmt wurde (siehe Abbildung 44).

In Bezug auf die molaren Verhältnisse der Metalle füllen Vanadiumoxide die Mikroporen des SBA-15 leichter auf als Titanoxide. Vanadiumoxide scheinen es somit einfacher zu haben, die Mikroporen des SBA-15-Trägers zu füllen. Dieser Vorgang könnte besonders während der Calcinierung der Proben erfolgen, da Vanadiumoxide durch die im Vergleich zu Titanoxiden viel geringere Tammann-

Temperatur (~345 °C vs. ~930 °C) leichter bei 500 °C über/an der Oberfläche diffundieren können und somit in die Mikroporen wandern könnten. Titanoxide wären erst bei deutlich höheren Temperaturen mobil und bleiben deshalb am Ort des Anheftens.

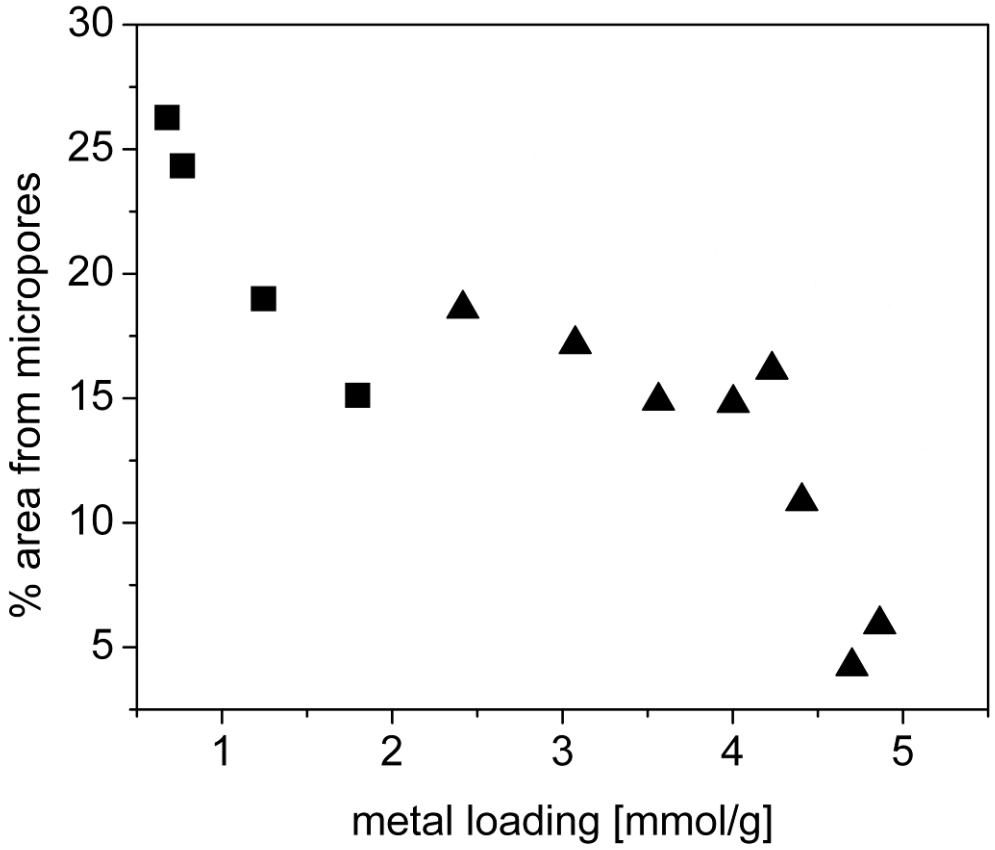


Abbildung 44 zeigt den prozentualen Anteil der Mikroporenoberfläche an der gesamten spezifischen Oberfläche der V/SBA-15- (Quadrate) and Ti/SBA-15-Proben (Dreiecke). Die Mikroporenoberfläche wurde über die t-Plot-Analyse berechnet.

3.3.5 Katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Propan

Katalytische Eigenschaften von Vanadiumoxid-Spezies auf TiO_x-Submonolagen und Silica sind sehr vielschichtig. Für beide Metalloxide kommen vielfältige Verteilungs- und Anordnungsmöglichkeiten in Frage. Das wiederum hat Einfluss auf die intrinsischen katalytischen Eigenschaften der Oberflächen-Spezies von Titan- und Vanadiumoxid [116].

Abbildung 45(links) zeigt die gemessenen Verbrauchsraten von Propan und Bildungsraten von Propen auf spezifische Oberfläche normiert für die 4 Gew.% enthaltenden Katalysatoren als eine Funktion der modifizierten Titanbeladungen an. Alle Daten wurden bei modifizierten Kontaktzeiten zwischen 9 und 30 kg s m^{-3} gemessen. Eine Ausnahme bildet der 3Ti/SBA-15-Katalysator, der bei einer Kontaktzeit von 165 kg s m^{-3} untersucht wurde. Der herausragende synergetische Effekt der Titanoxid-Spezies auf die angehefteten Vanadiumoxidcluster wird anschaulich demonstriert durch den Vergleich der Vanadium enthaltenden $(VO_x)/(TiO_x)$/SBA-15-Proben und der jeweiligen nur Titan enthaltenden Probe und der reinen 4V/SBA-15-Probe. Nur bei hoch beladenen Titanproben (ab 13 Gew.% Titan) wird die Propanverbrauchsrate und Propenbildungsrate stark erhöht.

Dieser Anstieg der Aktivität der gemischten 4V/xTi/SBA-15-Katalysatoren zeigt gleichzeitig eine Verminderung der Selektivität für Propen, gekennzeichnet durch eine ungefähr gleichbleibende Bildungsrate von Propen und eine Änderung im Fehlerbalkenbereich der Proben zwischen 0 und 7 Gew.% Titan. Bei höheren Titanbeladungen tritt ein dramatischer Anstieg auf sowohl bei der Propanverbrauchsrate als auch bei der Bildungsrate von Propen. Bei diesen hohen Titanbeladungen zwischen 13 bis 23 Gew.% bleibt die Bildungsrate von Propen etwa konstant, die Rate des Propanverbrauchs verändert sich.

Der Vergleich der Propenselektivitäten bei gleichem Propanverbrauch der verschiedenen Katalysatoren zeigt, dass der Effekt der Titanoxidbeladung sichtbar, aber nicht sehr stark ist. Bei der Probenreihe mit 4 Gew.% Vanadium und variablen Titanbeladungen sinkt die Selektivität zu Propen von 64,5 % beim titanfreien SBA-

15-Katalysator auf 53,2 % beim 4V/23Ti/SBA-15-Katalysator, der jeweils bei einem Propanumsatz von 6 % gemessen wurde.

Die höchste Produktivität an Propen im Bereich dieser Kontaktzeiten erreicht der Katalysator 4V/13Ti/SBA-15 (siehe Abbildung 45(rechts)). Die sehr starke Steigerung der Katalysatorenleistung bei oxidativer Dehydrierung von Propan könnte durch Veränderungen der Oberflächenmuster erklärt werden. Das Schema 1 soll die Oberflächenmuster der verschiedenen untersuchten Proben darstellen. Bei geringen Titanbeladungen verankern sich die Vanadiumoxid-Spezies hauptsächlich an isolierten Titanoxid-Spezies oder an zweidimensionalen Titanoxid-Oligomeren. Das wurde mit UV/Vis- und IR-Spektroskopie gezeigt. Ein weiterer erheblicher Teil an Vanadiumatomen liegt auf den restlichen titanfreien Silicaoberflächen in Form von hoch dispersen Spezies mit geringer Nuklearität vor. So verbessern Titanoxid-Spezies in Submonolagen klar die Dispersion des Vanadiumoxids; ähnliche Beobachtungen wurden an Vanadium-Titanoxiden auf makroporösem Silica gemacht [85]

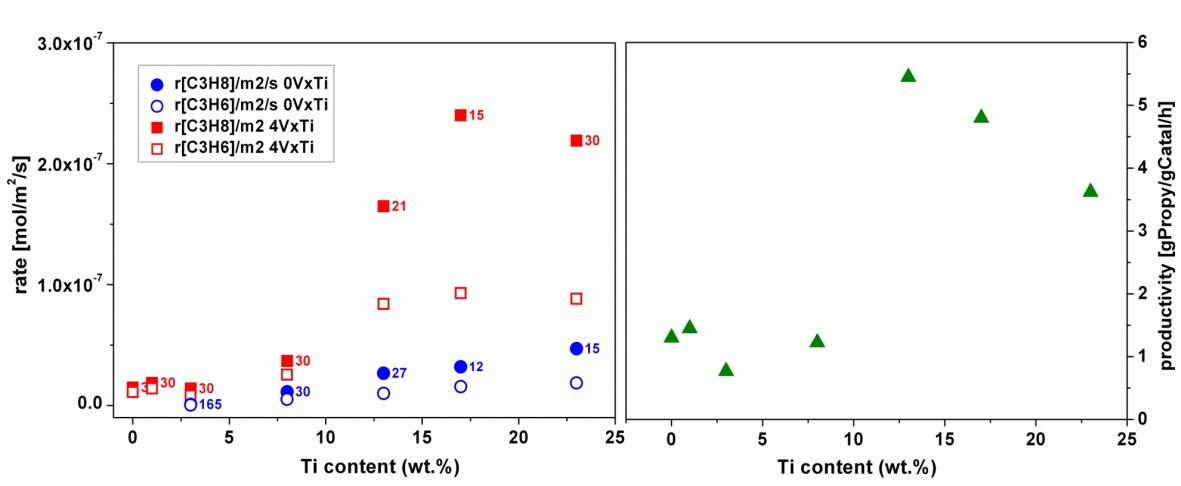
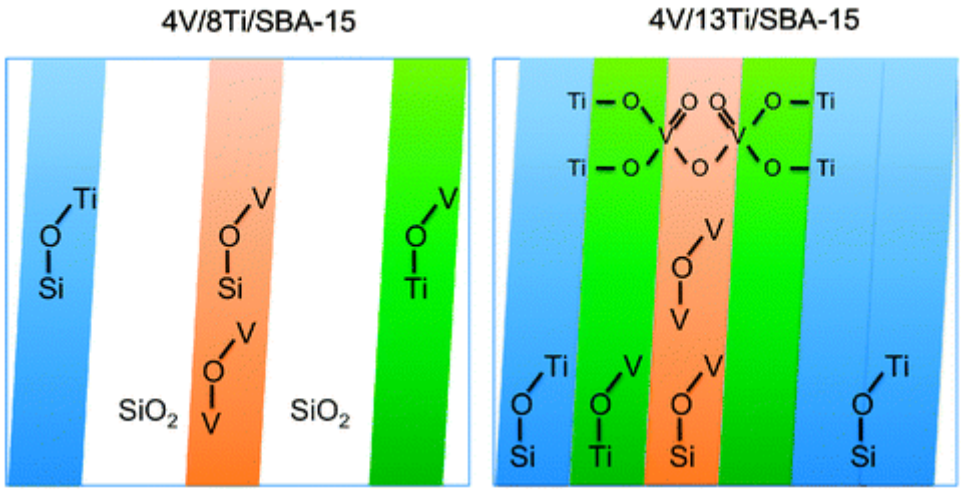


Abbildung 45 zeigt die Propanverbrauchsrate, Propenbildungsrate (links) und Raumzeitausbeute von Propen (rechts) in der oxidativen Dehydrierung von Propan bei 773 K von Katalysatoren mit 4 Gew.% Vanadium und variablen Titanbeladungen.



Schema 1 zeigt schematisch verschiedene Oberflächentopologien der V/Ti/SBA-15-Katalysatoren in Submonolagenbedeckung (wie die 4V/8Ti/SBA-15-Probe) und V/Ti/SBA-15-Katalysatoren in Monolagenbedeckung (wie 4V/13Ti/SBA-15-Probe) sowie alle durch Spektroskopie geschlussfolgerten topologischen Eigenschaften (weiss: freie Silicaoberfläche, blau: Oberfläche mit Titanoxid-Oberflächen-Spezies, grün: Vanadiumoxid-Spezies geträgert auf dispersen Titanoxid-Spezies, orange: disperse Vanadiumoxid-Spezies auf Silicaoberflächen).

In Übereinstimmung mit den UV/Vis-Spektren und dem Verhalten der 4V/3Ti/SBA-15- und 4V/8Ti/SBA-15-Katalysatoren der Abbildung 41, die Titanoxid in Konzentration von Submonolagen haben, scheinen Vanadiumoxid-Spezies vor allem in Form von Monomeren vorzuliegen.

Obwohl bei den Katalysatoren 4V/3Ti/SBA-15 und 4V/8Ti/SBA-15 viele Vanadiumatome über V-O-Ti-Bindungen mit dem Träger vernetzt sind, wird im Vergleich zum Katalysator 4V/SBA-15 die Propanabbaurate wenig erhöht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ligandeneffekte von Vanadium und Titan offenbar vergleichbar sind, wenn Vanadium entweder in Form von zweidimensionalen Oligomeren auf der Oberfläche von Silica mit einer großen Menge an V-O-V-Bindungen angeordnet ist oder als Monomer vorliegt, und das auf hoch dispersen Oberflächen-Titanoxid-Spezies mit einer großen Menge an Ti-O-V-Bindungen. Die auf Monolagen oder Multilagen von Titanoxid geträgerten Vanadiumoxide (V_xO_y), so wie sie in den Katalysatoren 4V/17Ti/SBA-15 und 4V/23Ti/SBA-15 vorliegen, besitzen immer noch eine erhöhte Propanverbrauchsrate. Das zeigt an, dass nicht nur die Natur der Silica-Sauerstoff-Vanadium-Bindung (Si-O-V), sondern auch noch andere Faktoren für den Umsatz wirksam werden.

Die Aufklärung der molekularen Struktur von Vanadiumoxidclustern, die auf Titanoxidmonolagen geträgert sind, ist allerdings wegen der sehr ähnlichen

spektroskopischen Eigenschaften der hoch dispersen Vanadiumoxid- und Titanoxid-Spezies eine Herausforderung.

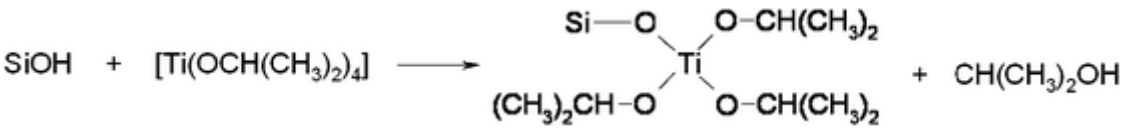
Eine besondere Situation tritt bei der Oberfläche des Katalysators 4V/13Ti/SBA-15 auf. Hier liegt das Maximum der Propenproduktivität. Im Rahmen der experimentellen Parameter zeigt dieser Katalysator eine Raumzeitausbeute (RZA) von 5 g Propen pro Gramm Katalysator pro Stunde (5 g C_3H_6 g(Kat)$^{-1}$ h^{-1}). Das ist eine Leistung, die von den meisten ODH-Katalysatoren bei Weitem nicht erreicht wird [21] und gleichzeitig noch Raum und Platz für weitere Optimierungen lässt. Eine ausführliche kinetische Untersuchung der hier vorgestellten Katalysatoren mit einer erweiterten Parametermatrix der experimentellen Konditionen wird von Carrero et al. gezeigt [125].

Die Oberfläche des Katalysators 4V/13Ti/SBA-15 wird charakterisiert durch eine Monolage, die die Silicaoberfläche fast vollkommen bedeckt. Die Konzentration der restlichen Silanolgruppen ist niedrig.

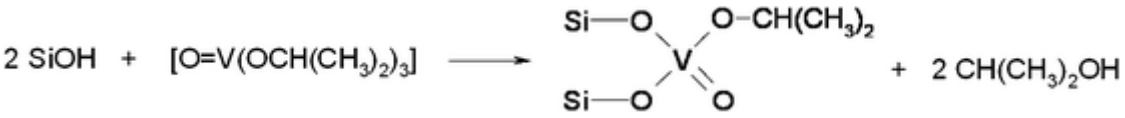
Wie bereits erwähnt, zeigen UV/Vis- und NEXAF(S)-Spektroskopie bei der Probe besondere spektroskopische Eigenschaften, die als gemeinsame V-Ti-Oxid-Monolage interpretiert werden können. In dieser gemeinsamen Monolage ist die Häufigkeit der V-O-V- und V-O-Ti-Bindungen maximiert und Oligomere mit gemischten Metall-Zentralatomen (V und Ti) werden gebildet, welches in den auffälligen elektronischen und katalytischen Eigenschaften des Materials widergespiegelt wird. In dieser Arbeit wurde die Maximierung durch systematische synthetische Hilfsmittel erreicht. Eine exakte Quantifizierung der entsprechenden aktiven Zentren ist schwierig. Ein Startpunkt könnte die Intensität des Titan-L_3-Kanten-Pre-Peaks in den NEXAF(S)-Spektren sein. Das wird in zukünftigen Untersuchungen erforscht.

Die Topologie der Oberfläche der V/Ti/SBA-15-Katalysatoren wird wahrscheinlich von den unterschiedlichen Reaktivitäten des Vanadyl(V)triisopropoxids $O{=}V(OCH(CH_3)_2)_3$ und des Titan(IV)-isopropoxids $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ mit dem Silicaträger beherrscht. Das Titanalkoxid wird an die Silanolgruppen in einer 1:1 Stöchiometrie angeheftet, womit nur einer der vier Alkoxidliganden verbraucht wird (siehe Gleichung 1). Diese Stöchiometrie erlaubt die Vernetzung der Bindungen und die Bildungen von Bändern und erweiterten Teppichen durch Selbstkondensation der zurückbleibenden Isopropoxyliganden. Weiterhin wird so auch die Möglichkeit zum Aufbau von dreidimensionalen Strukturen ermöglicht. Die hohe Oberflächendichte an

Silanolgruppen und ihre homogene Verteilung beim SBA-15 begünstigt mit Sicherheit die Selbstorganisation des Titanoxids zu zweidimensionalen Strukturen. Im Gegensatz dazu verbraucht das Anheften von Vanadiumisopropoxid auf Silica zwei der drei Alkoxyliganden. Damit wird die maximale Anzahl von Vanadiumatomen pro Vanadiumcluster auf zwei in einem einzelnen Anhaftungsschritt limitiert, wenn die beiden Vanadiumatome an Silica angeheftet werden (siehe Gleichung 2). Die Reaktion von Vanadiumisopropoxid mit Titanhydroxylgruppen in der schrittweisen Anhaftungsprozedur könnte verantwortlich sein für Vernetzung zweier Titanoxidketten und Bildung von $(Ti\text{-}O)_2$-VO-O-VO-$(Ti\text{-}O)_2$-Brücken, welche in dem außergewöhnlichen Fall der gemischten V-Ti-Monolage des 4V/13Ti/SBA-15-Katalysators auftreten könnte (siehe Schema 1).



Gleichung 1 zeigt die Reaktion von einer Silanolgruppe mit Titan(IV)-isopropoxid.



Gleichung 2 zeigt die Reaktion von zwei Silanolgruppen mit Vanadium(V)-triisopropoxy-oxid.

3.3.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit einer Vielschrittanheftungsmethode wurde Titanoxid in hoher Konzentration in das Porennetzwerk des SBA-15-Silicatträgers eingebracht. Dabei konnte eine unerwartet hohe Beladung von Titan aufgebracht werden, ohne die gut definierte mesoporöse Architektur des Silicatträgers zu zerstören. Eine Oberflächenbedeckung des gesamten Silicatträgers wurde durch die hohe Oberflächendichte der Silanolgruppen fast vollständig erreicht. Dieses Verhalten als Charakteristik für mesoporöses SBA-15 gab den Ausschlag dafür, diesen Träger in der vorliegenden Arbeit auszuwählen. Die Titanoxidsubmonolagen und Titanoxidmonolagen sind zusammengesetzt aus hochdispersen zweidimensionalen Titanoxid-Spezies. Sie führen ohne nennenswerte Zusammenballung von Titanoxidnanopartikeln bei einer Titanbeladung von 17 Gew.% zu einer Oberflächendichte von 5,8 Titanatomen pro nm^2 (Kat) und zu einem Verhältnis von Silicium/Titan von 3,3.

Beim Vergleich mit vanadiumoxidbeladenen TiO_2/SiO_2-Katalysatoren, die volumenfestkörperartiges (bulkartiges) Titandioxid enthalten, zeigen die in dieser Arbeit verwendeten V_xO_y/TiO_2/SBA-15-Katalysatoren gute Produktivitäten [21, 28, 34]. Ein Grund dafür könnte die hohe spezifische Oberfläche sein, die mit diesem mesoporösen Silicatträger erreicht wird. Aber auch in geometrischer und elektronischer Struktur unterscheiden sich diese Oberflächen-Titanoxid-Spezies der V_xO_y/TiO_2/SBA-15-Katalysatoren von Titanoxid-Spezies an der Oberfläche von Festkörper-Titandioxid. So ist auch die Interaktion von Vanadiumoxid mit Festkörper-Titandioxid anders als die Interaktion mit hochdispersem Titanoxid. Titanoxid in Submonolagen fördert die Verteilung von Oberflächen-Vanadiumoxid-Spezies bis zu einer kritischen Konzentration. Im speziellen Fall, wenn sich die gesamte Metallbeladung einer Monolage nähert, füllt Vanadium bevorzugt die restlichen freien Silica-Oberflächen auf, ohne an Titanoxid verankert zu sein. Vanadium verhält sich als Endgruppe oder brückenbildender Ligand zwischen zwei Titanoxid-Spezies. Der resultierende gemischte Vanadium-Titan-Monolagen-Katalysator wird durch eine maximale Ausbeute an Propen charakterisiert. Das ist auf eine erhöhte Menge an V-O-Ti-Bindungen zurückzuführen.

Das vorliegende Kapitel, das die Synthese und Analyse von Modellkatalysatoren zum Ziel hatte, führt zu einem hervorragenden Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen (siehe Abbildung 46). Die Analyse zeigt eine unerwartete Steigerung der katalytischen Aktivität durch Selbstorganisation der aktiven Phase.

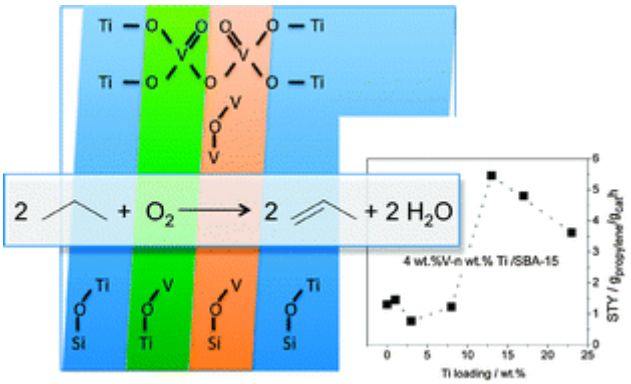


Abbildung 46 zeigt eine grafische Zusammenfassung des Kapitels. [82]

4 Schlussfolgerungen

Die SBA-15-Synthese wurde erfolgreich reproduzierbar aufskaliert, so dass aus einem Ansatz bis zu 165 g homogenes SBA-15 mit enger Mesoporenverteilung dargestellt wurde. Durch die Größe des SBA-15-Ansatzes war es möglich, alle Katalysatoren einer Serie aus einem Ansatz darzustellen und so mögliche Effekte aus verschiedenen Trägermaterialen (Ansätzen) auszuschließen. Weiterhin erlaubte die synthetisierte Menge jedes Katalysators (min. 8 g), ausreichend Material für ausführliche Experimente bereitzustellen. Diese ausführlichen und sich ergänzenden Experimente zeigten auch kleinere Unterschiede und Trends auf, die sonst verborgen geblieben wären und nur durch Routineuntersuchungen nicht aufgezeigt werden.

Kapitel 3.2 beschreibt ausführlich die Ergebnisse der verschiedenen Vanadium-SBA-15-Beladungen. Hier zeigt sich als Grundstock für weitere Untersuchungen an dem komplexeren V/Ti/SBA-15-System, dass nur disperse Vanadiumoxid-SBA-15-Proben untersucht werden sollten. Bei Proben, die dreidimensionale Vanadiumstrukturen enthalten, hängen die Ergebnisse der katalytischen Messungen stark von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab und es ist deshalb schwierig, Schlussfolgerungen über die aktiven Zentren zu ziehen. Hierfür werden Änderungen in den Anteilen an kristallvolumenartigen und zweidimensionalen hochdispersen Vanadiumoxid-Spezies verantwortlich gemacht. Alle Proben mit dispersen Vanadiumoxiden besitzen ähnliche Strukturen, die sich nur mit Abhängigkeit der Vanadiummenge in den Verhältnissen von Mono-, Di- und Polymeren unterscheiden. Auch die katalytischen Eigenschaften ändern sich nicht nennenswert. Der augenscheinliche Wechsel im Grad der Oligomerisierung zwischen zwei Vanadiumatomen/nm^2, bei dem monomere Vanadiumoxidstrukturen vorherrschen und drei Vanadiumatomen/nm^2, bei dem überwiegend oligomere Vanadiumoxid-Spezies vorliegen, spiegelt sich nicht in qualitativen Änderungen der Reaktivität der unterschiedlichen Katalysatoren wider. Somit scheinen für den Hauptteil der Propanaktivierung polymere Vanadiumoxid-Spezies verantwortlich zu sein und nicht, wie teils angenommen, die monomeren Vanadiumoxid-Spezies.

Weiterhin zeigt Kapitel 3.2, dass eine Änderung der Vanadiumbeladung der Proben in kleinen Schritten sinnvoll ist und hochbeladene Vanadiumproben (8 Gew.% und

mehr) aufgrund der strukturellen Veränderungen während verschiedener katalytischer Reaktionsbedingungen ausgeklammert werden. Gleichzeitig ist es erforderlich, auch die Titanbeladung in kleinen Schritten zu ändern, damit keine nur bei bestimmter Beladung auftretenden Synergieeffekte durch zu groß gewählte Beladungsschritte übersehen werden.

Dadurch ergibt sich logischerweise die Notwendigkeit für die in Kapitel 3.3 beschriebene Probenmatrix mit verschiedenen Titan- und Vanadiumbeladungen. Kapitel 3.3 zeigt anschaulich eine neue erfolgreiche Synthesemethode, um Titanoxide in hoher Konzentration in das Porennetzwerk des SBA-15 zu integrieren. Dabei wird die geordnete mesoporöse Struktur weder gestört, noch bildet sich kristallines Titandioxid. Die positiven Ergebnisse lassen sich auf die hohe Silanolgruppendichte und die schrittweisen Beladungsvorgänge zurückführen. Das Titanoxid besteht aus hochdispersen zweidimensionalen Titanoxiden. Erst bei Beladungen über 17 Gew.% Titan, das einer Oberflächendichte von 5,8 Titanatomen pro nm^2 (Kat) entspricht, tritt eine erste Zusammenballung von Titanoxiden zu Nanopartikeln auf. Interessanterweise wird die Bildung von dreidimensionalem nanokristallinen Titanoxid nur über Raman-Spektroskopie beobachtet, während andere hier verwendete Analysemethoden, wie TEM und XRD, an ihre Grenzen stoßen und keine Titanoxid-Partikel in dieser geringen Größenordnung von einigen wenigen Nanometern (ca. unter 2-3 nm) anzeigen.

Die dann mit Vanadium beladenen Titan-SBA-15-Proben zeigen ausgesprochen gute Produktivitäten zu Propen im Vergleich zu vanadiumbeladenem volumenfestkörperartigem Titanoxid. Der Hauptgrund für die unterschiedliche Reaktivität scheint in der sich unterscheidenden geometrischen und elektronischen Struktur von Oberflächen-Titanoxid-Spezies und Festkörper-Titandioxid zu liegen. Auch die Wechselwirkung von Vanadiumoxid mit Festkörper-Titandioxid ist anders als die Wechselwirkung mit hochdispersem zweidimensionalem Titanoxid. Titanoxid in Submonolagen fördert die Verteilung von Oberflächen-Vanadiumoxid-Spezies bis zu einer kritischen Konzentration. Im speziellen Fall, wenn sich die gesamte Metallbeladung einer Monolage nähert, füllt Vanadium bevorzugt die restlichen freien Silica-Oberflächen auf, ohne an Titanoxid verankert zu werden. Vanadium verhält sich als Endgruppe oder brückenbildender Ligand zwischen zwei Titanoxidoberflächen. Der resultierende gemischte Vanadium-Titan-Monolagenkatalysator (4V/14Ti/SBA-15-Probe) wird durch eine hohe

Propenbildungsrate und eine extrem hohe Raumzeitausbeute an Propen (5 g C_3H_6 g(Kat)$^{-1}$ h^{-1}) charakterisiert. Das ist auf die reichhaltige Menge an V-O-Ti-Bindungen zurückzuführen. Die besondere Synergie der Metalloxid-Spezies führt durch Selbstorganisation zu außergewöhnlich aktiven Zentren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthesevorschriften

Die Details der Synthesen der SBA-15-Träger und Katalysatoren werden in diesem Abschnitt beschrieben.

Um Ansatzeffekte (Batchgrößeneffekte) bei der SBA-15-Synthese zu vermeiden, wurde die Ansatzgröße der Edukte so stark erhöht, dass mit einem SBA-15-Ansatz eine Reihe von verschiedenen Katalysatoren zu je ca. 8 g synthetisiert werden konnte. Gleichzeitig ermöglichte die Darstellung im 8-Gramm-Massstab eine komplexe katalytisch kinetische Untersuchung bei gleichzeitiger ausgiebiger Charakterisierung der einzelnen Proben.

5.1.1 Synthese von SBA-15

SBA-15 wurde nach einer veränderten und hoch skalierten Synthese von Zhao und Stucky [12, 126] dargestellt. Die Synthese erfolgte in einem 2 l bzw. 6 l automatisierten Laborreaktor (LabMax, Mettler-Toledo). Der 6-l-Reaktor erlaubte eine Ansatzgröße, die zu 350 g uncalciniertem Templat enthaltendem SBA-15 führt.

Für die Synthese des SBA-15 (#9178) wurden 256,5 g des Triblock Copolymers $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (EO = Ethylenglycol, PO = Propylenglycol, BASF Pluronic P123, Aldrich) bei 308 K in 4800 ml 1,6 M HCl (CARL ROTH) gelöst. Nach 6 Stunden wurde eine klare Lösung erhalten. Anschließend wurden innerhalb von drei Minuten 552,9 g Tetraethoxysilan (TEOS, 99+ %, Alfa Aesar) zur Reaktionslösung gegeben. Die Lösung trübte sich innerhalb von 5 Minuten und wurde unter Rühren bei 308 K gehalten. Nach einem 24-stündigen Altern bei 358 K wurde die weiße Suspension über einer P2-Glasfritte ohne Waschen filtriert. Der weiße feuchte Filterkuchen wurde bei 353 K für 12 h getrocknet und danach zermörsert. Das P123-Polymer wurde durch Calcination in einem Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm entfernt: Heizrampe 0,5 K/min bis 473 K, 2 h Haltezeit, Heizrampe 1 K/min bis 823 K, 4 h Haltezeit. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 165 g feinweißes homogenes Pulver, das SBA-15 (#9179), erhalten.

5.1.2 Synthese von V_xO_y/SBA-15 und V_xO_y/TiO_x/SBA-15

Die nachfolgende Beladung des SBA-15 mit Vanadium wurde durch eine Anionenaustauschmethode erreicht [38, 47]. Mit Hilfe dieser Methode wurden alle V/SBA-15-Katalysatoren des Kapitels 3.2 synthetisiert. Der erste Schritt besteht in einer Oberflächenfunktionalisierung mit 3-Aminopropyl-Trimethoxysilan, gefolgt von einer Protonierung des gewonnenen Amins mit HCl. Dann wurde unter Rühren die gewünschte Menge an Butylammonium-Decavanadat ($[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[H_4V_{10}O_{28}]$) zu einem Ansatz von 10 Gramm amingruppen-funktionalisiertem SBA-15 in 300 ml Wasser bei Raumtemperatur hinzugefügt und der Ionenaustausch zwölf Stunden lang vollzogen. Die Ausbeute, ein gelbes Pulver, wurde gefiltert, gewaschen und 12 Stunden lang bei 550 °C (Heizrate 1,5 °C/min) calciniert. Die Nominalladungen der Katalysatoren waren 2, 4, 6, 8 und 20 Gew.% entsprechend ihrem Vanadiumanteil.

Die Synthese der V/SBA-15-Katalysatoren des Kapitels 3.3 und die Beladung der Ti/SBA-15-Katalysatoren mit Vanadiumoxid erfolgte über ein unterschiedliches Verfahren, das sogenannte Anheften (engl. grafting). Hierzu wurde in organischen Lösemitteln gelöstes Vanadyl(V)triisopropoxid $O{=}V(OCH(CH_3)_2)_3$ an die SBA-15-Oberfläche angeheftet, indem es mit den Silanolgruppen reagierte.
Die Synthese der V_xO_y/TiO_x/SBA-15-Katalysatoren erfolgt analog zu der Synthese der V_xO_y/SBA-15-Katalysatoren mit Vanadyl(V)triisopropoxid $O{=}V(OCH(CH_3)_2)_3$.
Als Trägermaterial wird jeweils die calcinierte TiO_x/SBA-15-Probe benutzt.
Eine hellorange 20 %ige Vanadyl(V)triisopropoxid-Stammlösung wurde aus 20 g Vanadyl(V)triisopropoxid und 80 g getrocknetem Isopropanol hergestellt. Die Einstellung der Vanadiumbeladung der Katalysatoren erfolgte über die entsprechende Menge der Stammlösung. Ein typischer Anheftungsschritt, hier am Beispiel des 4V/13Ti/SBA-15-Katalysators gezeigt, wurde wie folgt durchgeführt. 8 g 13Ti/SBA-15 (#9846) wurden 16 h bei 403 K getrocknet (um das physisorbierte Wasser zu entfernen) und in 300 ml getrocknetem Isopropanol supendiert. Dazu wurden 10,09 g der Vanadyl(V)triisopropoxid-Stammlösung gegeben, welches einer theoretischen Beladung von 5 Gew.% Vanadium entsprach. Nach 2 Stunden wurde das Isopropanol

entfernt. Der hellorange Feststoff wurde getrocknet und zermörsert. Anschließend wurden die restlichen organischen Bestandteile durch Calcination in einem Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm entfernt: Heizrampe 0,5 K/min bis 473 K, 2 h Haltezeit, Heizrampe 1,5 K/min bis 823 K, 2 h Haltezeit. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 8,5 g feines homogenes Pulver, die 4V/13Ti/SBA-15-Probe (#9954), erhalten. An Luftfeuchtigkeit verfärbt sich die Probe von erst blassgelb zu dunklerem gelb/orange bis später zu dunklerem orange.

5.1.3 Synthese von TiO_x/SBA-15

Die Synthese der TiO_x/SBA-15-Katalysatoren erfolgte durch Anheftung von Titan(IV)-isopropoxid $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ an die SBA-15-Oberfläche, indem es mit den Silanolgruppen reagierte.

Eine hellgelbe 25 %ige Titan(IV)-isopropoxid-Stammlösung wurde aus 250 g Titan(IV)-isopropoxid und 750 g getrocknetem Isopropanol hergestellt. Ein typischer Anheftungsschritt wurde wie folgt durchgeführt. 120 g SBA-15 (#9179) wurden 16 h bei 403 K getrocknet (um das physisorbierte Wasser zu entfernen) und in 2000 ml getrocknetem Isopropanol supendiert. Dazu wurden 712,5 g der Titan(IV)-isopropoxid-Stammlösung gegeben, welches einer theoretischen Beladung von 20 Gew.% Titan entsprach. Innerhalb von 5 min wurde das Weiß der Reaktionslösung stärker bzw. deckender. Nach 2 Stunden wurde die Lösung filtriert (Glasfritte P2) und zweimal mit je 500 ml getrocknetem Isopropanol gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und zermörsert. Anschließend wurden die restlichen organischen Bestandteile durch Calcination in einem Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm entfernt: Heizrampe 0,5 K/min bis 473 K, 2 h Haltezeit, Heizrampe 1,5 K/min bis 823 K, 2 h Haltezeit. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 133 g feinweißes homogenes Pulver, die 7Ti/SBA-15-Probe (#9809), erhalten.

Die maximale Beladung in einem Schritt betrug zwischen 7 und 8 Gew.% Titan unabhängig von der Menge des Überschlusses an Titan(IV)-isopropoxid-Stammlösung. Nach Wiederholen der Synthese konnte die gesamte Titanbeladung der Proben schrittweise gesteigert werden, wobei jeweils weniger Titan pro Vorgang angeheftet wurde und die Proben jeweils weißer und kompakter wurden. Für die 13Ti/SBA-15-Probe (#9846) wurde die Prozedur z.B. dreimal durchgeführt und jeweils calciniert.

5.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Messungen wurden bei 77 K an einer AUTOSORB-6B (Fa. Quantachrome) durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde über die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) aus der Adsorptionsisotherme bestimmt. Als Querschnittsfläche eines adsorbierten Stickstoffmoleküls wurden 16,2 $Å^2$ angenommen. Der Mikroporenanteil wurde mit der t-Plot-Analyse berechnet. Die Porengrößenverteilung der Mesoporen wurde aus der Adsorptionsisotherme über die NLDFT-Methode bestimmt. Alle Berechnungen wurden mit dem AS1Win-Programm (Version 2.11) der Fa. Quantachrome durchgeführt.

Der periodische Abstand der Mesoporen (a_0) wurde aus den Kleinwinkel-Röntgen-Pulverdiffraktogrammen berechnet. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einem STADI-P-Röntgendiffraktometer (Fa. Stoe, Transmissionsgeometrie), das mit einer Cu-K_α-Röntgenröhre, einem Primärstrahl-Cu-$K_{\alpha1}$-Monochromator aus Germanium und einem Szintillationsdetektor ausgestattet ist, erhalten. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit größeren Winkelbereichen (2θ = 5 bis 90°) wurden mit einem gleichartigen Gerät, das jedoch mit einem optischen Positionssensor (OPS; engl. position sensitive detector, PSD) ausgestattet war, gemessen. Über die Röntgen-Pulverdiffraktogramme können „größere“ (größer als 4 nm) Titanoxid- und Vanadium-Kristallite in den untersuchten Proben ausgeschlossen werden.
Die Wandstärke der SBA-15-Mesoporen wurde über die durchschnittliche Mesoporengröße, die aus den Stickstoff-Adsorptions-Messungen erhalten wurde, und den periodischen Abstand der Poren (a_0) bestimmt. Ein Vergleich der Wandstärke zwischen den beladenen Proben und den jeweiligen reinen SBA-15-Trägerproben ergibt eine Abschätzung der Schichtdicke der angehefteten Metalloxidschicht.

(FT)IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Spektrometers (Typ: PE 100) gemessen, das mit einem aus deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS) bestehenden pyroelektrischen Sensor ausgestattet war (Messeinstellungen: 32 addierte Scans, 4 cm^{-1} Auflösung).

Die Proben wurden mit 13,5 MPa zu Mikroplättchen/Probenscheiben (engl. wafer) mit einer Flächendichte von ca. 10 mg cm^{-2} gepresst. Die aus Edelstahl bestehende Transmissions-IR-Messzelle war mit CaF_2-Fenstern bestückt. Die Proben wurden einer einstündigen Dehydratisierung in 200 mbar O_2 bei 723 K unterzogen, dabei wurde die Sauerstoffatmosphäre mehrmals gewechselt, um desorbiertes Wasser zu entfernen. Die Spektren wurden auf die Flächendichte des jeweiligen Mikroplättchens/Probenscheibe (engl. wafer) normalisiert.
Bei den CO-Adsorptionsmessungen wurde die Messzelle mit der dehydratisierten Probe evakuiert, mit 2 mbar He (Fa. Westfalen, Reinheit 99,999%) zurückbefüllt, dann auf 77 K mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt. Bevor der CO-Partialdruck (Fa. Westfalen, Reinheit 99,97%) schrittweise erhöht und jeweils Spektren gemessen wurden, wurde ein Referenz-Spektrum der dehydratisierten Probe aufgenommen. Die CO-Daten werden als Differenz-Spektren der dehydratisierten Probe und des CO-Spektrums bei Gleichgewichtsdruck von ca. 0,04 mbar CO dargestellt.

Raman-Spektren wurden mit einem Dreifach-Filter-Raman-Spektrometer (TriVista S&I GmbH), einem CCD-Detektor (Princeton Instruments) und einem Konfokalmikroskop (Olympus, 10x Objektive) aufgenommen. Dabei wurde ein Ar^+-Laser mit 488 nm Anregungswellenlänge benutzt (1 mW Energie auf der Probe). Die Spektren wurden über einen Zeitraum von 2 bis 10 min, in Abhängigkeit des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses, gemessen. Eine Zweipunkt-Kalibrierung wurde für die Wellenzahlen benutzt (Laserwellenlänge und das erste Stokes-Phonon des Siliziums bei 520 cm^{-1}).

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer (Typ: Lambda 650) gemessen, welches mit einem Zubehörsatz für das Messprinzip diffuse Reflexion (Harrick Praying Mantis) und einer in-situ-Reaktionsmesszelle (Harrick HVC-VUV-4) ausgestattet war. Um die Sättigung der stark absorbierenden Proben zu verhindern, wurden die Proben mit der 20-fachen Menge an SBA-15 (des gleichen Ansatzes) verdünnt. Die Proben wurden einer einstündigen Dehydratisierung in synthetischer Luft (20 % O_2 und 80 % Ar, Gasfluss 60 ml/min) bei 723 K unterzogen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Dehydratisiertes SBA-15 wurde als Weiß-Referenz benutzt. Als Lichtquellen für den Spektrenbereich zwischen

200 bis 800 nm wurden Wolfram-Halogen- und Deuterium-Lampen verwendet. Die Reflexionsmesswerte wurden in Kubelka-Munk-Einheiten umgerechnet.

Ein Cs-korrigiertes Mikroskop (Fa. FEI, Typ Titan-80-300), ausgestattet mit einem Gatan-Tridiem-Bildfilter, wurde benutzt, um die HRTEM- und STEM-Bilder sowie die EDX-Mappings der Proben zu erhalten.
Ein Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope, SEM, Fa. Hitachi, Typ S-4800) wurde für die Morphologie-Untersuchungen verwendet. Als Beschleunigungsspannung wurde 1,5 kV gewählt. Die Proben wurden zur Untersuchung auf Kohlenstoff-Klebeband aufgetragen.

Die thermoanalytischen Messungen wurden mit einer Netzsch-Thermowaage (Typ: Jupiter STA 449C), die mit einem Pfeiffer-Quadrupole-Massenspektrometer (Typ: QMS200 OmniStar) für die Analyse der Abgase ausgestattet war, durchgeführt. 30 bis 70 mg SBA-15 wurden in Korund-TG-DTA-Tiegeln unter 100 ml/min Ar mit einem Temperaturprogramm bis zu 1573 K erhitzt, um die Silanolgruppen zu bestimmen. Die Desorption des physisorbierten Wassers erfolgt bei bis zu 403 K (Heizrate 5 K/min). Nach zwei Stunden wird kein Massenverlust mehr beobachtet, und das Heizprogramm wird mit 10 K/min bis zu 723 K fortgesetzt. Nach einer Stunde bei 723 K wird mit 20 K/min bis zu 1573 K geheizt und 30 min gehalten. Die Konzentration der Oberflächen-Silanolgruppen wird über den Massenverlust der Probe zwischen 403 K bis 1573 K errechnet, der nur auf die Desorption von Wasser zurückzuführen ist, das durch Kondensation von Silanolgruppen entstanden ist. Das Massenspektrometer zeigte in den Abgasen bis auf Wasserdampf keine CO_x oder andere desorbierende Gase an, was die Reinheit der SBA-15-Proben unterstreicht. Die Berechnung der Silanolgruppendichte erfolgte über die Annahme, dass zwei Silanolgruppen bei Kondensation zu einer Siloxangruppe ein Wassermolekül desorbieren.

Der Gehalt an Vanadium, Titan und Silicium wurde über Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, engl. X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) mit Hilfe eines Bruker S4 Pioneer RFA-Spektrometers bestimmt. Um Matrixeffekte zu verhindern wurden die Proben verglast. Dazu wurden 100 mg Probe und 8.9 g Lithiumtetraborat zu einer Pille in einer Anlage (Vulcan 2 MA (Fa. Fluxana)) geschmolzen.

Die In-situ-Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) wurde an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) mit Hilfe monochromatischer Strahlung der ISISS-Beamline (Innovative Station for In-situ Spectroscopy) als einstellbare Röntgenstrahlungsquelle durchgeführt. Hochdruck-Absorptionsmessungen an den Proben wurden in Gegenwart von Sauerstoff in einer Hochdruck-UV-Kammer, welche am Fritz-Haber-Institut (Berlin) geplant und gebaut wurde, mit weicher Röntgenstrahlung gemessen. Knop-Gericke et al. beschrieben die Anlage genauer [127]. Die Pulverproben wurden zu Mikroplättchen/Probenscheiben (1 t Druck, 8 mm Durchmesser) gepresst und in der Messzelle an einem Saphir-Halter, der sich ungefähr 1,4 mm vor der ersten Blendenöffnung des differential gepumpten elektrostatischen Linsensystems befindet, befestigt. Das selbstgebaute elektronische Linsensystem dient als Eingabesystem für einen modifizierten kommerziellen hemisphärischen Elektronenanalysator (PHOIBOS 150, Fa. SPECS GmbH). Sauerstoff wird über kalibrierte Gasflusscontroller zu der Messzelle geführt. Das Heizen der Probe erfolgt über einen NIR-Laser von der Rückseite, während die Temperatur direkt über ein Thermoelement an der Probenoberfläche gemessen wird. NEXAFS-Spektren der dehydratisierten Proben werden durch Erhitzen des Mikroplättchens/Probenscheibe in-situ in der XAS-Messzelle bei 673 K und 50 Pa O_2 mit einer Heizrate von 5 K/min bis zur Endtemperatur erhalten. Sauerstoff-K-Kanten-Anregungs-Spektren wurden in dem Auger-Elektronen-Ausbeute-Modus aufgenommen, bei dem das Elektron-Spektrometer bei 100 eV Durchgangsenergie als Röntgen-Absorptions-Spektroskopie-Detektor (XAS) betrieben wurde, um die zusätzlichen Anteile aus der Gasphase an den Spektren zu minimieren. Sauerstoff-K-Kanten-Spektren der Probenoberfläche wurden in Bezug auf die restlichen Absorptionseffekte der Sauerstoff-Gasphase korrigiert. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurde eine Datenreduktion mit einem Faktor von zwei durch Mittelwertbildung auf angrenzende Punkte auf die Rohdaten angewendet (enthalten ungefähr 1000 Punkte pro Scan). Je drei Scans wurden gemittelt und der Bestrahlungspunkt der Röntgenstrahlung wurde jeweils nach einem Scan leicht verschoben, um keinen Strahlenschaden durch die starke und fokussierte Röntgenstrahlung auf der Probe zu erzeugen. Die absolute Energie-Kalibrierung erfolgte über das Signal der π^*-Resonanz des Sauerstoffmoleküls in der Gasphase bei

530,9 eV. Die Auflösung der Spektren betrug ungefähr 150 meV. Weitere Details der Methodik und der Datenaufarbeitung beschreiben Hävecker et al. [60].

Zusätzlich wurden Titan-L-Kanten-Spektren und Vanadium-L-Kanten-Spektren in dem Gesamt-Elektron-Ausbeute-Modus (engl. Total electron yield, TEY) mit Hilfe eines polarisierten Draht-Kollektors gemessen (U = + 90 V). Referenz-NEXAFS-Spektren von Anatas (TiO_2, Fa. Alfa Aesar, Reinheit 99,9 %) und Vanadium(V)-oxid V_2O_5, Fa. Riedel, Reinheit 99,5 %) wurden an den Titan-L-, Vanadium-L- und den Sauerstoff-K-Kanten aufgenommen (gepresste Mikroplättchen und im TEY-Modus).

Die Titan-L-NEXAFS-Spektren wurden mit Hilfe des semi-empirischen Ladungsverschiebe-Multiplett-Ansatzes (engl. charge-transfer multiplet, CTM) simuliert, um die allgemeinen Effekte der Modifikation in der geometrischen Anordnung der Titanoxid-Spezies auf dem SBA-15 zu untersuchen [105-107]. Die Berechnungen wurden durch Anwendung des CTM4XAS-vs.3.1-Quellcodes durchgeführt [128]. Die Slater-Integrale wurden um 90 % der atomaren Werte reduziert. Nur bei der Simulation der isolierten Ti^{4+}-Ionen wurden die normalen atomaren Werte benutzt. Das Kristallfeld (10 Dq), die Ladungsverschiebungsenergie Δ und die Differenz zwischen Kernloch-Potential U_{pd} und der Hubbard-3d-3d-Abstoßungsenergie U_{dd} wurden so angepasst, dass sie zu den experimentellen Spektren passen. Ansonsten wurden die Standardwerte des Programms benutzt. Eine ständige Gaußsche Verbreiterung von 0,2 eV wurde angewendet, um die instrumentelle Auflösung zu berücksichtigen. Eine Lorentzprofil-Verbreiterung von 0,2 eV für die L_3-Kanten und 0,5 eV für die L_2-Kanten wurde angewendet, um die verschiedenen Kernloch-Lebenszeiten aufgrund von extra Auger-Bahn-Zerfällen für die L_2-Kanten (Coster-Kronig-Auger-Zerfall) zu berücksichtigen.

5.3 Aktivitätsmessung der Katalysatoren

Die katalytischen Messungen des Kapitels 3.2 wurden in einem Festbettreaktor, einem geraden Quarzrohr mit 6 mm innerem Durchmesser, bei Normaldruck durchgeführt. Zwischen 60 und 400 mg Katalysator, in Abhängigkeit der Vanadiumbeladung, wurden mit Siliciumcarbid verdünnt, um den Wärmetransfer zu verbessern. Die Katalysatoren wurden bei 50 bar verpresst und in den Partikelgrößenbereich von 200-315 µm gesiebt, um den Stoffaustausch nicht zu beschränken. Für die Messungen der Propan-Aktivierungsenergien wurde der Eduktgasfluss zum Verhältnis C_3H_8:O_2:He = 2:1:4 = 28,6 Vol.% : 14,3 Vol.% : 57,1 Vol.% gemischt und die Temperatur zwischen 380 und 450 °C in 10°C-Schritten variiert.

Der Propanumsatz wurde unter 10% gehalten, um isotherme und differentielle Reaktorbedingungen einzuhalten. Auch der Sauerstoffverbrauch wurde immer unter 60% gehalten, um nicht sauerstofffreie Dehydrierungsbedingungen zu schaffen. Der Reaktor war von einer 20 cm langen Heizpatrone umgeben, die als Wärmequelle diente und nahezu isotherme Bedingungen über einen 7 cm langen Bereich ermöglichte. Die Eduktgase und Abgase wurden gaschromatografisch (GC, Fa. Varian, Typ Micro-GC 4900) mit Hilfe von vier Trennsäulen in O_2, N_2, CO, CO_2 und kohlenwasserstoffhaltige Gase getrennt und mit vier Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD, engl. TCD) detektiert. Referenzmessungen wurden mit reinem Siliciumcarbid durchgeführt, um nachzuweisen, dass keine wesentlichen Anteile aus Gasphasenreaktionen bei der gewählten Temperatur eine Rolle spielen. Die einzigen wichtigen gemessenen Kohlenstoff-Spezies waren Propan, Propen, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. So betrug die Kohlenstoffbilanz bei allen Messungen nahezu 100% ± 1%.

Die katalytischen Messungen des Kapitels 3.3 wurden in einem u-förmigen Festbettreaktor, einem Quarzrohr mit 6 mm innerem Durchmesser, bei Normaldruck und 773 K an der Technischen Universität Berlin, Abteilung für Chemie, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Reinhard Schomäcker durchgeführt. Die Katalysatoren wurden bei 50 bar verpresst, in den Partikelgrößenbereich von 200-300 µm gesiebt und mit der doppelten Menge Siliciumcarbid mit gleichem Partikeldurchmesser vermischt, um den Hot-Spot sicher auszuschliessen. Die Eduktgase bestanden aus

synthetischer Luft von 20,5 % O_2 in N_2 mit Reinheit 99,95% und Propan C_3H_8 mit Reinheit 99,9 %, beide von der Fa. Air Liquide, und wurden über verschiedene elektronische Massenregler der Fa. Bronkhost Hi-Tech, Typ E1-flow, zu dem Eduktgasfluss (C_3H_8:O_2:N_2 = 2:1:4 = 28,6 Vol.% : 14,3 Vol.% : 57,1 Vol.%) gemischt. Der Propanumsatz wurde durch Anpassen der Katalysatoreinwaage (1,5 bis 300 mg) und Gasfluss (20 bis 100 ml/min) unter 10 % gehalten, um sicherzugehen, dass jederzeit differentielle Reaktorbedingungen vorherrschen. Die Abgase wurden gaschromatografisch (GC, Fa. Shimadzu, Typ 2014) mit Hilfe von zwei Trennsäulen (Haye Sep Q) in O_2, N_2, CO, CO_2 und kohlenwasserstoffhaltige Gase (Typ Molekularsieb 13X) getrennt. Sauerstoff und Stickstoff wurden über einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, engl. TCD) gemessen. Mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) wurden die Kohlenwasserstoffe und methanisierten Kohlenstoffoxide bestimmt. Referenzmessungen wurden mit reinem Siliciumcarbid durchgeführt, um nachzuweisen, dass keine wesentlichen Anteile aus Gasphasenreaktionen bei der gewählten Temperatur eine Rolle spielen. Die Kohlenstoffbilanz war bei allen Messungen nahe an 100% ± 5%.

6 Literaturverzeichnis

[1] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508-534.

[2] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* **2003**, *78*, 25-46.

[3] I. E. Wachs, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 11762-11769.

[4] M. A. Smith, A. Zoelle, Y. Yang, R. M. Rioux, N. G. Hamilton, K. Amakawa, P. K. Nielsen, A. Trunschke, *Journal of Catalysis* **2014**, *312*, 170-178.

[5] M. M. Lin, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *207*, 1-16.

[6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.

[7] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 988-992.

[8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.

[9] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1-45.

[10] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2317-2324.

[11] B. L. Newalkar, S. Komarneni, U. T. Turaga, H. Katsuki, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1710-1716.

[12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548-552.

[13] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1961-1968.

[14] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 73-79.

[15] P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 5049-5053.

[16] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chemical Communications* **2001**, 349-350.

[17] Z. H. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Y. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3680-3686.

[18] A. H. Lu, F. Schüth, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1793-1805.

[19] G. Ertl, *Handbook of heterogeneous catalysis: 8 volumes*, 2., completely rev. and enl. ed. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[20] M. Kang, D. Kim, S. H. Yi, J. U. Han, J. E. Yie, J. M. Kim, *Catalysis Today* **2004**, *93-95*, 695-699.

[21] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catalysis Today* **2007**, *127*, 113-131.

[22] A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 293-306.

[23] A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **1999**, *181*, 205-216.

[24] A. Brückner, E. Kondratenko, *Catalysis Today* **2006**, *113*, 16-24.

[25] N. Ballarini, A. Battisti, F. Cavani, A. Cericola, C. Lucarelli, S. Racioppi, P. Arpentinier, *Catalysis Today* **2006**, *116*, 313-323.

[26] E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catalysis Today* **2006**, *112*, 60-63.

[27] N. Ballarini, F. Cavani, A. Cericola, C. Cortelli, M. Ferrari, F. Trifirò, G. Capannelli, A. Comite, R. Catani, U. Cornaro, *Catalysis Today* **2004**, *91-92*, 99-104.

[28] A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, *Catalysis Today* **2000**, *61*, 333-341.

[29] G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Catalysis Today* **2000**, *63*, 197-207.

[30] H. Tian, E. I. Ross, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9593-9600.

[31] M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catalysis Today* **2006**, *118*, 279-287.

[32] M. A. Bañares, I. E. Wachs, *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 359-380.

[33] K. Routray, K. R. S. K. Reddy, G. Deo, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *265*, 103-113.

[34] E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *232*, 29-39.

[35] L. J. Burcham, M. Badlani, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 104-121.

[36] Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-K. Zhu, S.-R. Yan, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chemical Communications* **2002**, 2832-2833.

[37] Y. M. Liu, Y. Cao, S. R. Yan, W. L. Dai, K. N. Fan, *Catalysis Letters* **2003**, *88*, 61-67.

[38] C. Hess, J. D. Hoefelmeyer, T. D. Tilley, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 9703-9709.

[39] P. Gruene, T. Wolfram, K. Pelzer, R. Schlögl, A. Trunschke, *Catalysis Today* **2010**, *157*, 137-142.

[40] S. Van Doorslaer, Y. Segura, P. Cool, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 19404-19412.

[41] C. Hess, R. Schlögl, *Chemical Physics Letters* **2006**, *432*, 139-145.

[42] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 110-118.

[43] C. Setzer, G. van Essche, N. Pryor, in *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, pp. 1543-1591.

[44] C. Hess, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 319-326.

[45] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *Journal of Catalysis* **2008**, *253*, 74-90.

[46] G. H. Smudde Jr., P. C. Stair, *Surface Science* **1994**, *317*, 65-72.

[47] C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 339.

[48] X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10842-10852.

[49] C. Hess, G. Tzolova-Müller, R. Herbert, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 9471-9479.

[50] C. Hess, *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, 120-123.

[51] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, H.-L. Krauss, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 2635-2646.

[52] E. L. Lee, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14410-14425.

[53] E. L. Lee, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6487-6498.

[54] Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Journal of Catalysis* **2004**, *224*, 417-428.

[55] Z. Wu, H.-S. Kim, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2793-2800.

[56] Z. Wu, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 16460-16469.

[57] H.-S. Kim, P. C. Stair, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 4346-4355.

[58] H.-S. Kim, S. A. Zygmunt, P. C. Stair, P. Zapol, L. A. Curtiss, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8836-8843.

[59] M. Cavalleri, K. Hermann, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, R. Herbert, C. Hess, A. Oestereich, J. Döbler, R. Schlögl, *Journal of Catalysis* **2009**, *262*, 215-223.

[60] M. Hävecker, M. Cavalleri, R. Herbert, R. Follath, A. Knop-Gericke, C. Hess, K. Hermann, R. Schlögl, *Physica Status Solidi B* **2009**, *246*, 1459-1469.

[61] R. S. Weber, *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 470-474.

[62] B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7382-7387.

[63] G. Busca, *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 348-358.

[64] N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer, H.-J. Freund, *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 88-100.

[65] J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12454-12464.

[66] L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2000**, *11/12*, 85-100.

[67] O. L. J. Gijzeman, J. N. J. van Lingen, J. H. van Lenthe, S. J. Tinnemans, D. E. Keller, B. M. Weckhuysen, *Chemical Physics Letters* **2004**, *397*, 277–281.

[68] D. E. Keller, F. M. F. de Groot, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10223-10233.

[69] D. E. Keller, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14313-14325.

[70] D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *43*, 140-151.

[71] B. Frank, A. Dinse, O. Ovsitser, E. V. Kondratenko, R. Schomäcker, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *323*, 66-76.

[72] Y.-M. Liu, W.-L. Feng, T.-C. Li, H.-Y. He, W.-L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K.-N. Fan, *Journal of Catalysis* **2006**, *239*, 125-136.

[73] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 139-149.

[74] A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel, R. Schomäcker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *289*, 28-37.

[75] B. Solsona, T. Blasco, J. M. L. Nieto, M. L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 443-452.

[76] E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. Su, R. Schlögl, X. Wang, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 131-142.

[77] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6041-6050.

[78] A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *307*, 43-50.

[79] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, S. Storace, R. Di Felice, *Chemical Engineering Journal* **2003**, *94*, 11-18.

[80] O. Ovsitser, M. Cherian, E. V. Kondratenko, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8594-8602.

[81] G. Tzolova-Müller, M. Hävecker, T. Wolfram, A. Trunschke, R. Schlögl, *in Vorbereitung*.

[82] N. Hamilton, T. Wolfram, G. Tzolova Müller, M. Hävecker, J. Kröhnert, C. Carrero, R. Schomäcker, A. Trunschke, R. Schlögl, *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 1346-1359.

[83] D. Shee, T. V. M. Rao, G. Deo, *Catalysis Today* **2006**, *118*, 288-297.

[84] K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 4826-4832.

[85] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 618-629.

[86] J. Keranen, C. Guimon, E. Iiskola, A. Auroux, L. Niinisto, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10773-10784.

[87] B. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria, *Journal of Catalysis* **2007**, *246*, 293-300.

[88] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *325*, 256-262.

[89] A. Bruneau, J. P. Gallas, in *Surface Properties of Silica* (Ed.: A. P. Legrand), Wiley, New York, **1998**.

[90] D. J. C. Yates, *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, *65*, 746-753.

[91] R. J. Davis, Z. F. Liu, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2311-2324.

[92] C. d. Carteret, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 13300-13308.

[93] J.-P. Gallas, J.-M. Goupil, A. Vimont, J.-C. Lavalley, B. Gil, J.-P. Gilson, O. Miserque, *Langmuir* **2009**, *25*, 5825-5834.

[94] E. Santacesaria, M. Cozzolino, M. Di Serio, A. M. Venezia, R. Tesser, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *270*, 177-192.

[95] M. Graetzel, F. P. Rotzinger, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2320-2321.

[96] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321-324.

[97] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, *Physical Review* **1967**, *154*, 522-526.

[98] X. Gao, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1999**, *51*, 233-254.

[99] A. Fernandez, J. Leyrer, A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, H. Knözinger, *Journal of Catalysis* **1988**, *112*, 489-494.

[100] S. Klein, B. M. Weckhuysen, J. A. Martens, W. F. Maier, P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis* **1996**, *163*, 489-491.

[101] D. T. On, L. L. Noc, L. Bonneviot, *Chemical Communications* **1996**, 299-300.

[102] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 5653-5666.

[103] G. S. Henderson, X. Liu, M. E. Fleet, *Physics and Chemistry of Minerals* **2002**, *29*, 32-42.

[104] E. Stoyanoy, F. Langenhorst, G. Steinle-Neumann, *American Mineralogist, Volume 92, pages , 2007* **2007**, *92*, 577-586.

[105] F. de Groot, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1779-1808.

[106] F. M. F. de Groot, A. Kotani, *Core spectroscopy of solids*, Taylor and Francis, New York, **2008**.

[107] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski, I. Tanaka, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 104208.

[108] P. Krüger, *Physical Review B* **2010**, *81*, 125121.

[109] F. M. F. de Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Petersen, J. C. Fuggle, *Physics and Chemistry of Minerals* **1992**, *19*, 140-147.

[110] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **1990**, *41*, 928.

[111] M. Cheynet, S. Pokrant, S. Irsen, P. Krueger, *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 1046-1053.

[112] U. Scharf, M. Schraml-Marth, A. Wokaun, A. Baiker, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991**, *87*, 3299-3307.

[113] J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *Catalysis Letters* **1992**, *13*, 9-19.

[114] J. Keraenen, C. Guimon, A. Auroux, E. I. Iiskola, L. Niinistoe, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 5333-5342.

[115] H.-M. Lin, S.-T. Kao, K.-M. Lin, J.-R. Chang, S.-G. Shyu, *Journal of Catalysis* **2004**, *224*, 156-163.

[116] D. Shee, G. Deo, *Catalysis Letters* **2008**, *124*, 340-351.

[117] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G. Colon, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *214*, 203-212.

[118] A. Sorrentino, S. Rega, D. Sannino, A. Magliano, P. Ciambelli, E. Santacesaria, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 45-57.

[119] A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *198*, 151-165.

[120] E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, A. Ruggiero, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *204-205*, 617-627.

[121] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 61-69.

[122] H. Knozinger, S. Huber, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 2047-2059.

[123] T. P. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates Jr, *Surface Science* **1984**, *148*, 526-550.

[124] X. Gao, I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1261-1268.

[125] C. Carrero, M. Kauer, A. Dinse, T. Wolfram, N. Hamilton, A. Trunschke, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 786-794.

[126] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.

[127] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, in *Advances in Catalysis, Vol. Volume 52* (Eds.: C. G. Bruce, H. Knözinger), Academic Press, **2009**, pp. 213-272.

[128] E. Stavitski, F. M. F. de Groot, *Micron* **2010**, *41*, 687-694.